



**UNIVERSIDADE DE AVEIRO**

Departamento de Geociências



**UNIVERSIDADE DO PORTO**

Faculdade de Ciências

**2015**

**Carolina Sofia  
Sarrazola Barata**

**MATERIAIS E TÉCNICAS DE POLICROMIA DA TALHA  
BARROCA ERUDITA E POPULAR DO NOROESTE DE  
PORTUGAL**



**UNIVERSIDADE DE AVEIRO** Departamento de Geociências



**UNIVERSIDADE DO PORTO** Faculdade de Ciências

**2015**

**Carolina Sofia  
Sarrazola Barata**

## **MATERIAIS E TÉCNICAS DE POLICROMIA DA TALHA BARROCA ERUDITA E POPULAR DO NOROESTE DE PORTUGAL**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Doutor Fernando Joaquim Fernandes Tavares Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor António João Carvalho Cruz, Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia do Instituto Politécnico de Tomar.

Apoio financeiro da FCT e do FSE  
no âmbito do III Quadro Comunitário  
de Apoio (Bolsa de Doutoramento  
SFRH/BD/47588/2008).

CHARISMA Project, cofinanciado  
pela Comissão Europeia no âmbito  
do Programa Research  
Infrastructures / Capacities  
Programme GA no. FP7 – 228330.



Ao Martim e ao Angelo

## **o júri**

**Presidente:** Doutor Nelson Fernando Pacheco da Rocha

**Vogais:**

Doutor Fernando Joaquim Tavares Rocha

Doutor Iulius Bobos Radu

Doutora Maria Isabel Garrido Prudêncio

Doutora Ana Luísa Pinheiro Lomelino Velosa

Doutor João Paulo Pereira de Freitas Coroadó

Doutor José António Paulo Mirão

Doutor António João Carvalho Cruz

## **agradecimentos**

Começo por agradecer aos meus orientadores, Fernando Joaquim Tavares Rocha e António João Carvalho Cruz, por todo o apoio e acompanhamento prestados ao longo deste trabalho.

À Diocese do Porto, por ter permitido o acesso às obras, e ao Secretariado Diocesano de Liturgia, na pessoa do Pe. Manuel Amorim, pelo acesso ao inventário em curso.

A Frei Geraldo Dias e aos Padres Arnaldo de Pinho, Manuel Mendes, Rui Osório, Manuel Mota, Agostinho Jardim, Renato Poças, João Carvalho, Francisco Pedrosa, Fernando Fernandes, Hermínio Pinto, Joaquim Soares, Luís Ribeiro, José da Silva Dias, Manuel Ribeiro e António Carvalho.

Aos Provedores das Ordens Terceiras de São Francisco e de Nossa Senhora do Carmo.

A Graciano Barbosa e Domingos Rocha.

A todos os laboratórios que disponibilizaram os seus meios analíticos, nas pessoas dos seus diretores, técnicos e investigadores que expressaram a sua análise crítica, aconselhamento e forneceram informações de diversa natureza:

Laboratório Nacional de Engenharia e Geologia nas pessoas de Mário Machado Leite, Laurentino Rodrigues, Fernanda Guimarães, Eva Gomes e Álvaro Oliveira;

Laboratório HERCULES nas pessoas de António Candeias, José Mirão, Cristina Dias, Luís Dias, Margarida Cardoso, Milene Gil e Cátia Prazeres;

Linha Diffabs do Centro Synchrotron SOLEIL nas pessoas de Dominique Thiaudière, Solenn Réguer, Cristian Mocuta e Frederic Picca.

A Natália Ferreira Alves pela primeira análise crítica ao conjunto de obras selecionadas para este estudo.

A João Coroado, José Mirão e Maria Isabel Prudêncio pelos esclarecimentos prestados.

A Hugo Guerreiro e Afonso Ginja pelo fornecimento de informações e amostras de barro de Estremoz.

Ao Centro Tecnológico da Indústria dos Curtumes, na pessoa de Filipe Crispim, pelo fornecimento de peles curtidas com alúmen.

A Isaura Almeida pelo apoio gráfico na construção dos anexos.

Aos meus colegas pelo apoio pessoal, técnico e científico:

Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro nas pessoas de Slavka Andreijkovicova, Cristina Sequeira, Denise Terroso, Ana Quintela e Wallid Hajjaji;

Departamento de Cerâmica e do Vidro nas pessoas de Bruno Almeida e Marta Ferro;

Escola das Artes da Universidade Católica Portuguesa nas pessoas de Maria Aguiar, Eulália Subtil, José Carlos Frade, Arlindo Silva e Eduarda Vieira.

Aos meus alunos, pelo entusiasmo.

Aos meus pais e irmão Alexandre e aos meus amigos de sempre Miguel, Patrícia, Élia, Catarina, Pedro, Maria João e Luísa, por tudo.

Dedico este trabalho ao meu filho Martim e ao meu marido Angelo pela presença e apoio incondicionais.

## palavras-chave

Talha dourada, barroco, douramento, bolo arménio, minerais argilosos, argilas medicinais, gesso, ouro, Diocese do Porto.

## resumo

A talha dourada é uma das expressões mais significativas do barroco ibérico e de muitas das suas extensões ultramarinas. Consiste no revestimento de peças esculpidas em madeira, geralmente aplicadas em estruturas arquitetónicas, com uma sequência de camadas de gesso, bolo e folha de ouro. Embora tenha já sido objeto de importantes e detalhados estudos de natureza histórica, em Portugal só recentemente têm sido realizados estudos laboratoriais que, no entanto, ainda não permitem obter uma visão global dos aspetos materiais e técnicos da talha portuguesa.

A oportunidade de desenvolver este trabalho no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro permitiu o estudo analítico dos componentes minerais dos materiais de douramento, com destaque para o bolo, argila medicinal cujas aplicações no campo artístico não tinham sido estudadas até ao momento.

Seguindo uma metodologia habitualmente usada em Geociências, pretendeu-se responder a questões colocadas pela História da Arte e pela Conservação tais como: se pode ser estabelecida uma relação entre os bolos usados em douramento e a argila comum existente em Portugal, como sugerem alguns documentos históricos; se os materiais e técnicas usadas em douramento se mantiveram inalterados ao longo do tempo como parece ter acontecido através das evidências históricas e dos dados analíticos publicados até ao momento; se as obras com características eruditas existentes em centros urbanos como a cidade do Porto se distinguem das obras populares realizadas na sua envolvente rural a respeito de materiais e de técnicas.

Para a análise de micro amostras recolhidas de um conjunto de obras eruditas (Porto) e de um conjunto de obras populares (envolvente rural) usou-se microscopia ótica de reflexão com luz polarizada, microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectrometria de raios X dispersiva de energias, difratometria de raios X convencional, difratometria de raios X com radiação de sincrotrão e micro espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier. Argilas de origem e composição conhecidas foram usadas como referência para comparação com os resultados analíticos das obras e para a realização de ensaios.

Os resultados demonstraram que o bolo é uma argila vermelha fundamentalmente caulínica, com concentrações de ilite e esmectite variáveis, o que constitui um material adequado para preparações de douramento devido ao reduzido tamanho das partículas, hábito lamelar, baixa plasticidade, resistência a variações de humidade e cor quente.

Regista-se uma dicotomia entre as obras da cidade do Porto e as da sua envolvente rural verificada através de uma maior heterogeneidade na composição do bolo usado em obras rurais, heterogeneidade essa relacionada com a proporção de aditivos. Conclui-se que, independentemente de o fornecedor dos materiais poder ser comum, nos grandes centros artísticos, onde estavam sediadas as corporações, os materiais e as técnicas tendem a ser mantidos constantes entre oficinas e ao longo do tempo.

**keywords**

Gilded wood, baroque, gilding, armenian bole, clay minerals, healing clays, gypsum, gold, Oporto Diocese.

**abstract**

Carved gilded wood is one of the most important forms of expression of the baroque art, both in the Iberian Peninsula and in the former American colonies. It is characterized by the application of a sequence of gypsum, bole and gold leaf layers over the surface of sculpted wooden pieces, usually applied on architectural structures.

Although it has already been the subject of important researches in the field of Art history, only recently studies based on an analytical approach have been developed. However they do not yet allow a global view of the material and technical aspects of the Portuguese gilded works.

The analytical study of the mineral components of gilding materials developed within this research was undertaken at the Geosciences Department of the University of Aveiro. Special attention was dedicated to the boles, healing clays which artistic applications were never studied before.

Following a methodology usually applied in Geosciences it was intended to answer some questions raised by Art History and Conservation such as: if a relationship can be established between these boles and common Portuguese red clays, as suggested by historical documents; if materials and techniques used in gilding remained unchanged over time as suggested by historical evidence and analytical results that have been published so far; if artistic quality, related to important urban centres such as Oporto, has a relation with the materials and techniques applied in the works when compared to the ones used in popular pieces produced in the rural surroundings.

Micro samples collected from a group of erudite works (Oporto) and a group of popular ones (rural surroundings) were analysed by optical microscopy, scanning electron microscopy coupled with X-ray energy dispersive spectrometry, conventional X-ray diffraction, X-ray diffraction with synchrotron radiation and Fourier transform infrared spectroscopy.

Portuguese clay references with known composition and provenance were used for comparison with analytical data collected from the historical samples and also for the preparation of tests.

Results showed that boles are red clays, mainly kaolinitic, with variable concentrations of illite and smectite. This corresponds to a suitable material to be used as a ground for gilding, for small plate like particles, low plasticity, resistance to moisture variations and warm colour.

There is a dichotomy between popular and erudite pieces based on a higher heterogeneity of the bole composition in popular works. Heterogeneity is related to the proportion of additives. It is concluded that, although materials might have had the same supplier, materials and techniques followed a more controlled process in urban centres where professional corporations were based.

## ÍNDICE GERAL

Júri	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Índice Geral	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. ENQUADRAMENTO	12
2.1. A história: contexto social e formação dos artistas	12
2.2. Os materiais e as técnicas	14
2.2.1. Breve resumo das diferentes fases de um processo de douramento	14
2.2.2. Origem, propriedades e processamento dos materiais usados em douramento	15
2.2.2.1. As colas	15
2.2.2.2. O gesso	16
2.2.2.3. O bolo	20
2.2.2.4. O Ouro	25
2.2.3. Os documentos históricos. Geologia, Medicina, comércio e prática artística	26
2.2.3.1. Os primórdios das Geociências. Naturalistas e enciclopedistas	26
2.2.3.2. Referências históricas sobre o uso do bolo para fins medicinais	28
2.2.3.3. O comércio dos materiais usados em douramento e a sua origem	29
2.2.3.4. A prática artística	32
2.2.3.4.1. As colas	32
2.2.3.4.2. O gesso	33
2.2.3.4.3. O bolo	34
2.2.3.4.4. O ouro	35

2.2.4. Os estudos laboratoriais	36
2.2.4.1. As colas	36
2.2.4.2. O gesso	37
2.2.4.2.1. O bolo	38
2.2.4.2.2. O ouro	42
2.3. Resumo do capítulo 2 e considerações preliminares	43
 3. OBJETIVOS E METODOLOGIA	 46
3.1. As questões em aberto	46
3.2. Metodologia de trabalho	47
3.2.1. Proveniência das obras selecionadas para estudo	47
3.2.2. Tipos de obras selecionadas	48
3.2.3. Critérios de seleção das obras e respetiva amostragem	48
3.2.4. Plano de trabalho laboratorial	49
3.2.4.1. Análise das amostras recolhidas das obras	49
3.2.4.2. Ensaaios	55
3.3. Técnicas analíticas não utilizadas na análise das amostras em estudo. Justificação	57
 4. TÉCNICAS ANALÍTICAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	 61
4.1. PLM	61
4.2. SEM-EDS	62
4.1.1. Limitações da identificação e semi quantificação elementar por EDS	65
4.3. XRF	70
4.4. XRD	70
4.5. SR-XRD	74
4.5.1. Limitações da análise mineralógica por SR-XRD	77
4.6. $\mu$ XRD	78
4.7. $\mu$ FTIR	78
4.7.1. Limitações da identificação de fases cristalinas por $\mu$ FTIR	79
4.8. Análise estatística	80
 5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE MATERIAIS USADOS EM PREPARAÇÕES PARA DOURAMENTO.	 81
5.1. SEM: distinção entre estratos nas camadas de gesso e bolo	81



5.2. SEM-EDS: análise de padrões com certificado de composição	82
5.3. SEM-EDS: análise uni e multiárea	86
5.4. A detecção de gesso nas camadas de bolo	89
5.5. Referências de gessos brancos recolhidos de depósitos Portugueses	91
5.6. Ensaio com argilas usadas como referência. Elaboração de provetes e respetivos resultados analíticos	94
5.6.1. Referências de argilas portuguesas. Breve caracterização geoquímica baseada em estudos publicados	95
5.6.2. Resultados da análise granulométrica, química e mineralógica	98
5.6.2.1. Análise granulométrica	98
5.6.2.2. Análise química. Comparação entre os resultados de XRF e EDS	99
5.6.2.3. XRD	102
5.6.2.4. SR-XRD	104
5.6.2.5. Aplicação de provetes sobre placa de madeira previamente preparada com gesso	105
5.6.2.6. Preparação de provetes com argilas de referência e diferentes aglutinantes	107
5.7. Comparação de resultados obtidos por XRD, $\mu$ XRD e SR-XRD para uma das amostras de douramento em estudo	122
5.8. Resumo do capítulo	126
 6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS MATERIAIS USADOS NO DOURAMENTO DAS OBRAS EM ESTUDO.	 128
6.1. Camada de preparação branca	128
6.1.1. PLM	128
6.1.2. SEM	130
6.1.3. EDS	134
6.1.4. XRD	142
6.1.5. $\mu$ FTIR	143
6.2. Camada de bolo	146
6.2.1. PLM	146
6.2.2. SEM	147
6.2.3. EDS	151
6.2.4. $\mu$ FTIR	161

6.2.5. Análise estatística dos resultados	164
6.2.5.1. Análise estatística simples	164
6.2.5.2. Análise estatística multivariada	173
6.2.5.2.1. Análise de componentes principais (ACP)	173
6.2.5.2.2. Análise de grupos (AG)	185
6.2.6. SR-XRD	189
6.3. Folha de ouro	196
6.3.1. PLM e SEM	196
6.3.2. EDS	196
6.4. Resumo das principais diferenças e semelhanças entre as amostras eruditas e populares	201
7. CONCLUSÕES	205
8. BIBLIOGRAFIA	209
9. ANEXOS	229
A I - Fichas das obras eruditas em estudo	230
A I - Fichas das obras populares em estudo	504
A II - Fichas das argilas e gessos de origem e composição conhecidas usados como referência	714

## 1. INTRODUÇÃO

### Conceitos. Barroco, talha e retábulo

O barroco foi um estilo artístico que teve origem em Itália na segunda metade do século XVII e se caracterizou pela extravagância e profusão de ornamentação. Foi usado como um meio de afirmação da Igreja Católica numa época ainda marcada no campo artístico pelas diretrizes tridentinas (Alves 1989, 39). O Concílio de Trento (1545-1563), que surgiu como reação à Reforma Protestante, teve por objetivo definir claramente a doutrina católica-romana. Entre os inúmeros decretos disciplinares que foram emitidos destaca-se os que uniformizam o ritual litúrgico e regulamentam o culto dos santos, das relíquias e das imagens. Ao mesmo tempo que se exploravam as sensações dos crentes, através da exuberância da ornamentação e do uso do ouro, símbolo de poder e de eternidade, exigia-se que as representações fossem feitas com decência e decoro. Essas regulamentações refletiram-se em toda a produção artística religiosa (Alves 1989, 40-43), nomeadamente através da publicação de tratados artísticos que a Igreja usou para divulgar a sua doutrina (Martins 2004).

O estilo barroco constitui uma das formas de expressão artística mais difundidas em Portugal, um dos países europeus em que a Igreja Católica exerceu maior influência durante o Antigo Regime, sistema político que tem a sua origem no final da Idade Média e termina com o advento do Liberalismo (Hespanha 1993; Gouveia 1993). Durante o período barroco a construção ou reformulação de edifícios religiosos aumentou significativamente e a decoração revestiu os interiores em que se combinava a talha com a pintura e o azulejo (Pereira 1993, 11-15; Alves 2003). Nos edifícios mais antigos, as obras de períodos anteriores foram muitas vezes substituídas por outras executadas segundo o novo estilo (Pereira 1993, 15-16). A produção de talha dourada, que nesta época constitui uma das mais originais manifestações artísticas portuguesas (Borges 1993, 47), estendeu-se aos territórios ultramarinos, em particular ao Brasil, fator a que não foi alheio o encaixe financeiro proporcionado pela transação dos bens aí produzidos, como o açúcar, e a descoberta do ouro na região de Minas Gerais na transição do século XVII para o século XVIII (Alves 1989, 39; Oliveira, 2012).

Designam-se por talha dourada os elementos de escultura em madeira revestidos com folha de ouro. A talha dourada do período barroco foi executada em Portugal entre o último quartel do século XVII e o último quartel do século XVIII e aplicada em diferentes tipos de obras, tais como retábulos, arcos cruzeiros, púlpitos, cadeirais, grades de coro e órgãos. O retábulo constitui o tipo de obra que melhor representa as características estilísticas de cada uma das fases em que se divide o barroco português e que serão sumariamente descritas neste capítulo.

Um retábulo, do latim *retro* (atrás) e *tabula* (tábua ou mesa), que significa “o que fica atrás da mesa” (Correia s.d., 340), é uma construção vertical que apresenta decoração esculpida e/ou pintada e dourada, colocada no interior de uma igreja ou capela, por detrás ou envolvendo o altar de celebração do culto religioso. Os retábulos funcionavam como o enquadramento de todo o cerimonial religioso, marcado nesta época por uma acentuada teatralidade (Alves 1989, 46), a que se juntam outras peças como púlpitos, caixas de órgãos e cadeirais (Borges 1993, 47; Alves 2003).

## As estruturas dos retábulos e as fases do período barroco em Portugal

Os retábulos poderiam ter várias funções. Anteriormente ao período barroco, nos séculos XV e XVI, a função narrativa ou didática era a mais frequente. Os retábulos consistiam nessa altura em conjuntos de painéis, maioritariamente pintados ou esculpidos em relevo, com representações figurativas de um determinado ciclo religioso. Destinavam-se a esclarecer os crentes, maioritariamente iletrados, através de alusões feitas a essas figuras durante a liturgia. A sua estrutura, de carácter marcadamente arquitetónico, era definida por linhas retas e os episódios dos ciclos narrativos organizados em seqüências horizontais. Exemplos deste tipo foram executados até ao século XVII (figura 1).

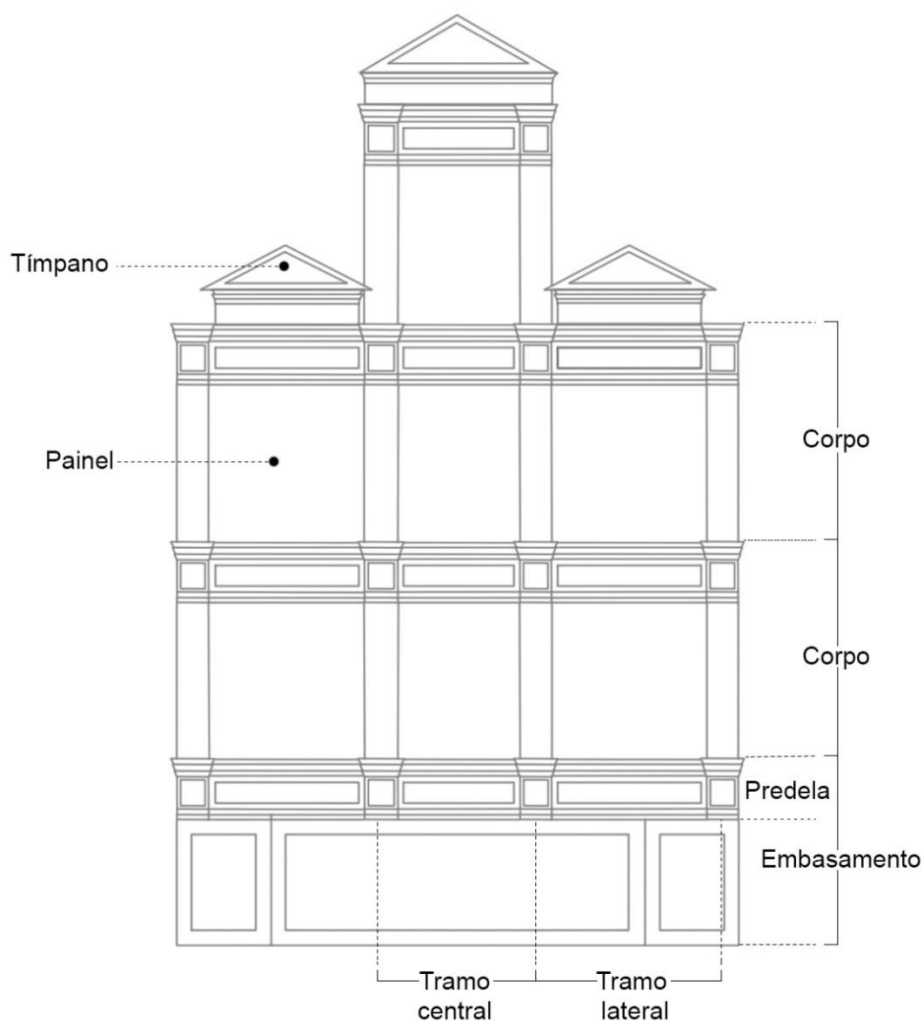


Fig. 1 – Esquema exemplificativo da estrutura de um retábulo produzido entre os séculos XVI a XVII. Baseado em: Lameira, Francisco. *O Retábulo Em Portugal. Das Origens Ao Declínio*: Departamento de História, Arqueologia e Património da Universidade do Algarve / Centro de História da Arte da Universidade de Évora, 2005, pág. 31.

A partir do século XVII passaram a ser mais frequentes os retábulos eucarísticos (destinados à exposição do Santíssimo Sacramento), devocionais (dedicados a um ou mais temas iconográficos como a Sagrada Família ou Cristo Crucificado) ou com múltiplas

funções (Lameira 2005, 9-18). Independentemente do período artístico em que foram produzidos, a estrutura dos retábulos é sempre organizada segundo a sobreposição de elementos compositivos horizontais e uma ou mais subdivisões verticais. Na figura 2 reproduz-se um esquema compositivo de um exemplar de retábulo barroco que começa a difundir-se em Portugal no final do século XVII:

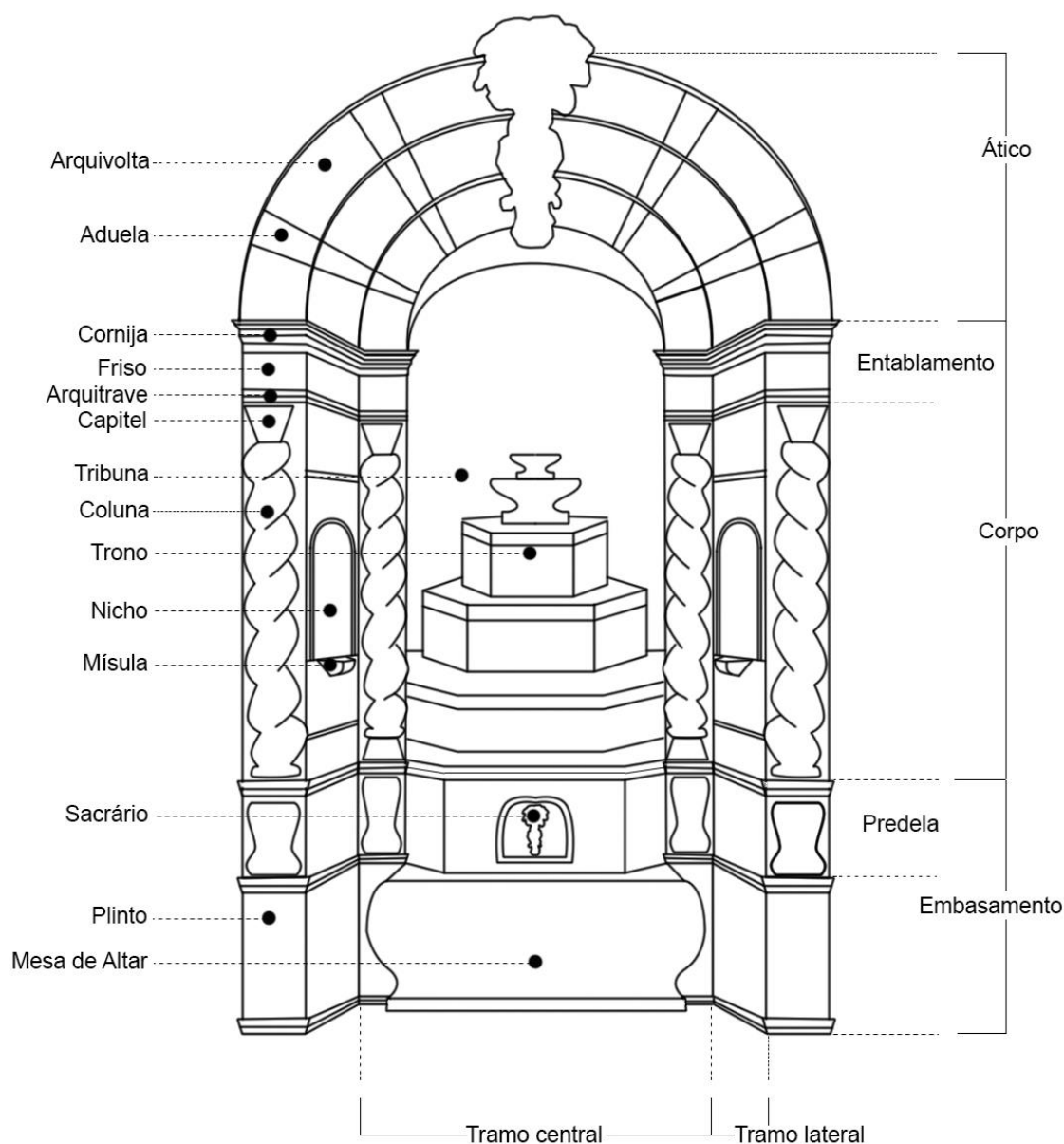


Fig. 2 – Esquema exemplificativo da estrutura de um tipo de retábulo da primeira fase do Barroco, largamente difundido em Portugal a partir do último quartel do século XVII.  
Baseado em: Lameira, Francisco. *O Retábulo Em Portugal. Das Origens Ao Declínio*: Departamento de História, Arqueologia e Património da Universidade do Algarve / Centro de História da Arte da Universidade de Évora, 2005, pág. 25.

Como se observa na figura 2, no último quartel do século XVII a estrutura dos retábulos evolui para uma configuração mais escultórica do que arquitetónica e a talha passa a ter um papel predominante em relação à pintura. No nosso país, a combinação de colunas de fuste em espiral (de inspiração italiana) com remate em arcos concêntricos, associada à introdução de elementos como a tribuna onde se instala o trono piramidal em degraus, reservado à exposição do Santíssimo Sacramento, justificam, segundo Robert Smith, a designação de *estilo nacional* para fazer referência à primeira fase do barroco na talha portuguesa (figura 3).



Fig. 3 – Exemplar de retábulo barroco de estilo nacional. Retábulo lateral de Nossa Senhora da Graça da igreja de São João da Foz do Douro.

Segundo o autor, esta fase desenvolve-se até cerca de 1725. Os motivos decorativos característicos são parras e cachos de uvas, folhas de acanto, meninos e pássaros (Smith 1963, 69 - 73) e as exigências que se leem nos contratos relativamente à aparência que esses elementos devem ter incluem expressões como *bem relevado*, *bem levantado*, *arrogante* e *vistosa* e *não muito miúda* (Lameira e Serrão 2004). Lameira e Serrão estabelecem para esta fase um intervalo de tempo menos alargado (de 1668 a 1713) e preferem a designação de *barroco pleno*, uma vez que consideram que qualquer uma das fases de expressão barroca portuguesas apresenta diferenças e semelhanças em relação à realidade artística italiana e espanhola (Lameira e Serrão 2004), tendo sido, aliás,



frequente a mobilidade de artistas entre Portugal e Espanha (Alves 1989, 105, 111, 113). Deve referir-se ainda a contribuição de autores estrangeiros para a introdução da linguagem figurativa europeia no retábulo português, na animação de figuras e panejamentos, de que se destaca Claude Laprade (1682-1738) (Lameira e Serrão 2004).

No reinado de D. João V (1706-1750) restabelecem-se as estruturas marcadamente arquitetónicas, inspiradas nos modelos do barroco romano do século anterior, com grande profusão de arcos e frontões interrompidos, sanefas e cortinas repuxadas lateralmente, acompanhados de figuras angélicas e alegóricas. Neste período destaca-se a importância do tratado *Perspectiva pictorum et architectorum*, do jesuíta Andrea Pozzo (vol. I 1693; vol. II 1700), sobretudo do segundo volume, na inspiração dos modelos (Alves 1989, 176-177; Moura 1993, 110; Borges 1993, 48). (figura 4).



Fig. 4 – Exemplar de retábulo barroco de estilo joanino. Retábulo-mor da igreja de São João da Foz do Douro.

Como motivos decorativos predominam conchas, plumas, palmas, volutas entrelaçadas, grinaldas e festões de flores. Ainda no reinado de D. João V, e atraídos pela riqueza gerada pela descoberta do ouro no Brasil, chegam a Portugal vários artistas estrangeiros, principalmente vindos de Itália, que trabalham em Lisboa e no Porto (Smith 1963, 95-98). Para identificar uma obra com características estilísticas deste período ainda é comum usar-se a designação *barroco joanino* proposta por Robert Smith. Lameira e Serrão preferem a designação de *barroco final* e fixam este período entre os anos de 1713 e 1746,

datas em que foram executadas, respetivamente, a primeira obra que se conhece executada segundo este novo formulário estético e a primeira com características estilísticas da fase seguinte (Lameira e Serrão 2005).

A partir da segunda metade do século XVIII a talha evoluiu para um estilo mais refinado, conhecido por rococó, de influências francesa e alemã. Esta última fase, que se estende até final do século, é caracterizada pelo desenvolvimento de assimetrias e por uma maior complexidade, delicadeza e diminuição do volume dos motivos decorativos difundidos na fase anterior (figura 5).



Fig. 5 – Exemplar de retábulo rococó. Retábulo-mor da igreja de Nossa Senhora do Carmo (Porto).

As plantas dos retábulos tornam-se mais dinâmicas, por vezes sinuosas, alternando superfícies côncavas e convexas, em que chega a ser difícil a distinção entre elementos decorativos e arquitetónicos (Lameira 2005, 106). Acentuam-se nesta altura também as diferenças regionais na interpretação dos modelos estilísticos, devido à diversidade da origem das inovações artísticas (Smith 1963, 129-130, 139-142; Alves 1989, 176-178; Borges 1993, 123; Alves 2003; Lameira 2005, 104).



## Breve descrição das técnicas de douramento

Importa esclarecer brevemente qual a sequência de etapas a desenvolver para a execução do douramento de uma obra entalhada em madeira.

Ao conjunto de camadas aplicadas sobre a madeira antes da fixação do ouro era dado o nome de *aparelho*, do qual dependia a qualidade e conservação de todo o trabalho (Alves 1989, 197-199). Em primeiro lugar era aplicado sobre a madeira um filme de isolamento à base de cola animal, a que se dá o nome de encolagem, com o que se pretendia reduzir a absorção do suporte e favorecer a aderência das camadas seguintes. Seguiam-se as chamadas camadas de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e de gesso fino ou mate (sulfato de cálcio diidratado), aglutinadas no mesmo adesivo proteico utilizado na encolagem, com a função de uniformizar a superfície, minimizando simultaneamente os danos de fissuração provocados pelos movimentos do suporte. Sobre o gesso, também designado por preparação branca, e como forma de obter uma superfície completamente lisa e reduzir o contraste de cor com a folha metálica, era aplicada uma camada de bolo. O termo bolo, do grego *bolos*, significa terra argilosa. Antigamente designado por bolo arménio, ou bolo arménico, era empregue como medicamento (Correia s.d., 418). O bolo arménio é constituído por argilas ricas em óxidos de ferro, provavelmente seleccionadas para o douramento de entre as diferentes argilas medicinais disponíveis, devido ao reduzido tamanho das suas partículas e à sua cor avermelhada, adaptada à tonalidade quente da folha de ouro. O bolo, também aglutinado em cola animal, recebia por fim a folha metálica, fixada com água ou com cola e água, no caso de se pretender uma superfície brunida (polida) (figura 6).

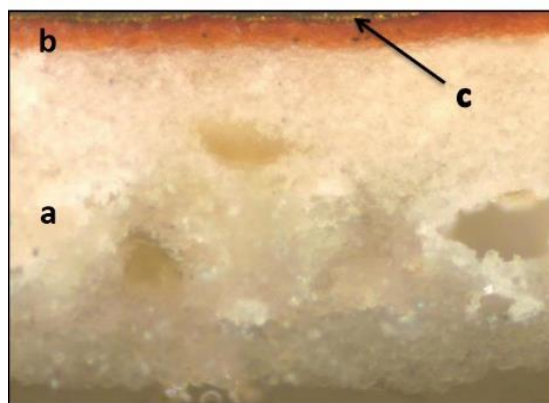


Fig. 6 – Microfotografia de um corte estratigráfico de uma amostra de douramento (ampliação de 100 x):

- a) camada de gesso;
- b) camada de bolo;
- c) folha de ouro.

Designa-se então por **bolo** uma argila rica em óxidos de ferro que, misturada com cola animal, constitui o principal componente das **camadas de bolo**. As argilas medicinais são também genericamente designadas por bolo.

Um bom aparelho pressupunha a aplicação de vários estratos de uma mesma camada, num ideal de cinco de cada, totalizando quinze estratos (Alves 1989, 202). Em vez de bolo, e para as chamadas áreas de ouro mate, poderia abreviar-se o processo através da

aplicação de uma mistura de pigmentos aglutinados em óleo secativo (tinta), para produzir efeitos óticos contrastantes ou para tornar o processo mais rápido (figuras 7 e 8).

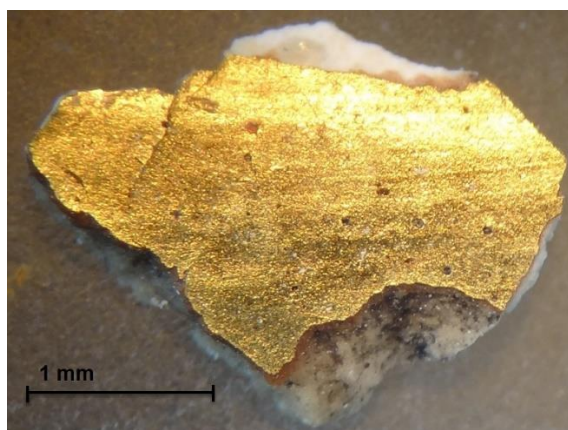


Fig. 7 – Microfotografia da superfície de uma amostra de ouro brunido.



Fig. 8 – Microfotografia da superfície de uma amostra de ouro mate.

Finalmente, a superfície dourada poderia ou não ser estofada, isto é, decorada através de um conjunto de técnicas com que se pretendia simular a aparência de ricos tecidos, o que poderia envolver: o seu revestimento com camadas de tinta, seguida de raspagem parcial para revelar o ouro subjacente de acordo com um determinado padrão, a aplicação de marcas de punção, a aplicação de relevos, a pintura de motivos a ponta de pincel, entre outros.

Embora o douramento de objetos seja conhecido desde o Antigo Egipto, o douramento de escultura em madeira teve início na Europa no século IX, desenvolvendo-se sobretudo a partir dos séculos XI e XII. As técnicas de douramento atingem o seu auge no séc. XVI, altura em que se desenvolvem as técnicas decorativas com base em texturas. A partir do séc. XVII as obras tornam-se mais monumentais e as ligas metálicas passam a ser aplicadas em áreas cada vez mais extensas (Serk-Dewaide 1991).

## O estado da Arte

Embora razoavelmente conhecida ao nível da História da Arte, com estudos importantes desenvolvidos por historiadores como Robert Smith (Smith 1963) Natália Marinho Ferreira Alves (Alves 1989), Vítor Serrão e Francisco Lameira (Lameira e Serrão 2003, 2004, 2005), continua a ser muito reduzida a informação disponível acerca das técnicas e dos materiais usados na execução da talha barroca. Essa escassez de dados constituiu o principal motivo da escolha deste tema para o desenvolvimento do trabalho que agora se apresenta.

Nos últimos anos, os estudos publicados sobre obras em madeira dourada e que incluem informação laboratorial incidiram fundamentalmente sobre a escultura, impulsionados pelo lançamento das atas do Encontro *Policromia* (Seruya 2002), resultante de um projeto com o mesmo nome que se debruçou sobre cinquenta e seis obras barrocas portuguesas (provenientes das regiões Norte, Sul e dos Açores), belgas e espanholas. Este projeto incluiu uma revisão de fontes documentais coevas (tratados de arte, contratos e folhas de pagamento, receituários e dicionários), que fornecem informação passível de ser

comparada com os resultados analíticos obtidos no âmbito do projeto. Na sequência dessa publicação surgiram alguns estudos de pequenos conjuntos ou de obras isoladas (Barata et al 2007, 2009, 2010, 2013; Oliveira et al. 2013; Le Gac et al 2014; Matos 2014; Palmeirão et al. 2014; Peixoto 2014) que, de um modo geral, forneceram dados que se aproximam dos resultados gerais anteriormente publicados.

No que respeita concretamente à arte da talha, a bibliografia disponível com resultados laboratoriais resume-se essencialmente, e por ordem cronológica, à lista que em seguida se apresenta:

- Artigo sobre a capela-mor do solar dos Brasis, em Trancoso (K4 2001);
- Monografia sobre a talha da igreja da Madredeus, em Lisboa (Seruya e Carvalho 2002);
- Artigo sobre o órgão da igreja de Santa Cruz de Coimbra que, embora date do século XVI, foi redourado nos séculos seguintes (Carvalho et al. 2008);
- Tese de doutoramento de Agnès Le Gac (Le Gac 2009) e artigos publicados pela mesma autora, nomeadamente sobre técnicas de bordados de aplicação e ligas metálicas (Le Gac 2002, 2006; Le Gac et al. 2009);
- Artigos publicados por Ana Bidarra no âmbito de um projeto de doutoramento sobre as ligas metálicas usadas em talha barroca (Bidarra et al. 2009, 2010);
- Tese de doutoramento de Isabel Pombo Cardoso (Cardoso, 2010) sobre as preparações de gesso de 21 obras de talha oriundas de diferentes regiões do país (Tibães, Trancoso, Lisboa, Vila Viçosa, Faro e Almancil) e artigos publicado no âmbito do mesmo tema (Cardoso 2006, 2013);
- Trabalhos publicados no âmbito do Projeto Gilt-Teller, que se debruça sobre as técnicas e os materiais de douramento em Portugal, de 1500 a 1800 (Sandu et al. 2010, 2011, 2012).

Não obstante o facto de o volume de publicações sobre estudos técnicos de obras de arte ter aumentado muito ao longo dos últimos anos, a maior parte dessas publicações relaciona-se fundamentalmente com a pintura. Embora haja aspetos materiais e técnicos que poderão ser comparáveis aos de outras manifestações artísticas, a escassez de dados no que concerne a talha (e ainda a escultura), não permite definir a frequência com que cada material ou técnica era aplicado. Além disso, a origem das raras obras em talha estudadas é muito variada e o seu estudo incide por vezes em apenas uma parte dos materiais utilizados, o que não possibilita a definição de características técnicas regionais, seus processos evolutivos e menos ainda a caracterização de oficinas. De igual forma, raramente se sabe qual a origem desses materiais, nomeadamente em termos geológicos, de modo a compreender como se processava o comércio desses bens e qual a relação entre a sua origem e as técnicas e períodos artísticos em que foram utilizados (Guerra 2008; Sandu et al. 2011).

Para além dos aspetos referidos, a maior parte dos projetos tem incidido preferencialmente sobre os materiais que são visíveis à superfície, isto é, sobre as tintas e as ligas metálicas. As camadas de preparação têm sido objeto de menor atenção, havendo recentemente uma tentativa de aprofundar o conhecimento sobre as mesmas no que respeita à pintura, quer no contexto europeu (Townsend et al. 2008), quer no contexto nacional (Serrão,

Antunes e Seruya 2013). No caso da talha portuguesa, a tese de Isabel Pombo Cardoso constitui, até ao momento, o estudo mais desenvolvido no que respeita à identificação do gesso e suas técnicas de aplicação, tecnologia associada à sua produção e aspetos de conservação.

No que respeita ao bolo, pelo contrário, não apenas a documentação coeva relativa à prática artística é praticamente omissa em relação à sua origem e preparação, como os dados laboratoriais disponíveis pouco adiantam em relação à sua composição (Hradil et al, 2003). Na maior parte dos casos identifica-se sumariamente, através de análise química, a existência de uma camada à base de alumínio, silício e ferro (Sandu et al 2012). Por vezes, faz-se referência à utilização de bolo e de pigmentos à base de óxidos de ferro como se fossem sinónimos ou como se a aplicação de um ou de outro material fosse indiferente para um mesmo objetivo.

Os dados reunidos sobre os materiais e as técnicas da talha portuguesa são, pois, insuficientes para que possa ser feito o seu estudo sistemático de forma a compreender qual a relação entre as obras e o contexto social, económico e cultural em que surgem as encomendas, que se traduzem em aspetos como as preferências dos artistas e dos encomendantes por determinados modelos e materiais, a relação entre a qualidade artística das obras e a qualidade dos materiais utilizados e ainda a relação entre os dados laboratoriais e as recomendações constantes dos tratados de arte e contratos de trabalho da época.

No que respeita à qualidade artística das obras analisadas, e tal como acontecia no caso da escultura à data da publicação da dissertação de mestrado em Química Aplicada ao Património na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (Barata 2008), não foram encontrados quaisquer estudos sobre as características técnicas da talha popular deste período, o que se justifica pelo interesse que as obras ou conjuntos de maior qualidade artística despertam no trabalho dos investigadores. Isto significa que não estão disponíveis dados que permitam averiguar se existirão diferenças entre as técnicas e os materiais utilizados no douramento da talha erudita, executada nos centros urbanos mais importantes, e no douramento da talha popular, produzida em ambiente rural, provavelmente por artistas locais, e em edifícios de menor importância.

### **Justificação do tema proposto e estrutura do trabalho desenvolvido**

Tendo em conta o facto de a escassez de dados ser particularmente acentuada em relação às camadas de bolo, e aproveitando a oportunidade de desenvolver este trabalho no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, o bolo, e mais concretamente a sua composição química e mineral, foi o foco principal do desenvolvimento do estudo.

Começou-se por uma revisão das publicações que incluíssem informação histórica e laboratorial sobre os materiais e as técnicas de douramento. Paralelamente, recolheram-se publicações da área da Geologia que fornecessem dados sobre a utilização e origem dos bolos medicinais usados no passado, por um lado e, por outro, sobre as propriedades físicas e geoquímicas dos minerais extraídos em Portugal que pudessem ser usados em preparações.

A seleção das obras de talha dourada a estudar, na sua maioria retábulos, visou a obtenção de dois conjuntos com características artísticas distintas: o primeiro pertence à cidade do Porto e é constituído por dezassete obras com características eruditas; o segundo, de pendor popular, é constituído por dezasseis obras pertencente à periferia da diocese. Todas as obras foram produzidas entre o final do século XVII e o final do século XVIII.

Após a recolha de amostras das obras seleccionadas fez-se a análise química e mineralógica das camadas de gesso, bolo e ouro. As técnicas analíticas usadas foram a microscopia ótica de reflexão com luz polarizada (PLM), a microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectrometria de raios X dispersiva de energia (SEM-EDS), a micro-difratometria de raios X ( $\mu$ XRD), a difratometria de raios X com radiação de sincrotrão (SR-XRD) e a micro-espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Paralelamente, analisaram-se quatro argilas de origem e composição conhecidas através das mesmas técnicas e recorrendo ainda à difratometria de raios X convencional (XRD) e à espectrometria de fluorescência de raios X (XRF). A XRD e a XRF são técnicas habituais na caracterização de minerais argilosos que, devido ao reduzido tamanho das amostras de douramento, não puderam ser usadas na análise das obras de talha. A análise das referências teve por objetivo avaliar se os resultados obtidos através das técnicas habitualmente usadas em Geociências são comparáveis com os fornecidos pelas técnicas que foi possível usar para a análise química e mineralógica das amostras das obras (SEM-EDS e SR-XRD). Essa comparação só pôde ser feita através das referências de argilas por razões relacionadas com o tamanho das amostras de douramento, demasiado reduzido para permitir o uso das técnicas analíticas convencionais.

Com essas referências, com composição química e mineralógica distintas entre si, foram também preparados provetes com o objetivo de comparar a reologia no sistema argila-água e identificar as variedades mais adequadas para a função de bolo, considerando os requisitos específicos em termos tecnológicos: capacidade de formar suspensões estáveis para obtenção de camadas finas e densas, baixa retração na secagem e baixa suscetibilidade às variações de humidade do meio ambiente.

Paralelamente, procurou compreender-se qual a influência das substâncias filmogéneas na interpretação dos resultados analíticos através da execução de séries de provetes em diferentes meios aglutinantes.

Seguindo uma metodologia habitualmente aplicada às Geociências, este trabalho constitui o primeiro estudo sistemático sobre os bolos usados em douramento, possibilitando o esclarecimento de algumas questões lacunares levantadas pela História da Arte e pela Conservação. Simultaneamente contribuiu para o conhecimento das técnicas de policromia da talha barroca portuguesa através da caracterização de uma região do país.

## **2. ENQUADRAMENTO:**

Neste capítulo começa-se por esclarecer o essencial sobre o estatuto dos artistas que produziam as obras em talha e as relações de trabalho estabelecidas.

Relembra-se a sequência de estratos que era frequente aplicar num douramento para em seguida se descreverem as propriedades físicas e químicas das colas, gesso, argilas e ligas de ouro, como forma de compreender o seu desempenho em termos tecnológicos.

Por fim apresenta-se um resumo das informações fornecidas pelos documentos históricos sobre a origem, uso e modo de aplicação dos materiais de douramento e estabelece-se uma comparação com os resultados analíticos dos estudos de obras publicados até ao momento.

As camadas de preparação, sobretudo de bolo, serão objeto de maior desenvolvimento.

### **2.1. A HISTÓRIA: CONTEXTO SOCIAL E FORMAÇÃO DOS ARTISTAS:**

As obras de arte sacra poderiam ser encomendadas pela sociedade civil, especialmente por irmandades e confrarias que administravam as capelas laterais das igrejas, e por privados, de que se destacava o Rei e alguma nobreza (Serrão e Lameira 2003). A Igreja constituía, no entanto, o principal encomendador de obras de arte no período barroco e exercia o controlo sobre o modo como essas obras eram executadas (Alves 1989, 39). Não apenas a produção de uma obra de arte sacra dependia de uma licença prévia emitida pelo Bispo ou pelo responsável provincial de cada uma das 23 ordens religiosas existentes na época (Lameira e Serrão 2003, 2004), como as normas de decore e da sua própria conservação material eram regularmente inspecionadas pelos chamados visitantes. Entre as recomendações desses visitantes podem contar-se, por exemplo, a retirada de uma imagem considerada indecente ou a construção de novos retábulos para albergar imagens que não se encontravam suficientemente dignificadas (Alves 1989, 44-45). Ao contrário do que acontecia em outros centros artísticos europeus, como Bruxelas e Antuérpia, em Portugal o controlo sobre os materiais, em especial sobre o ouro, era privilégio do encomendador, como se pode constatar através da leitura de inúmeros contratos portugueses dos séculos XVII e XVIII (Le Gac et al. 2009).

Os artistas eram na sua grande maioria entendidos como artífices, isto é, artesãos de quem se esperava a capacidade de reproduzir modelos previamente definidos e que não tinham expectativas em relação à sua expressão ou reconhecimento individuais. O seu trabalho estava, por sua vez, fortemente condicionado pelas regras dos regimentos dos ofícios a que deveriam pertencer para que lhes fosse permitido exercer a sua atividade numa cidade. Os regimentos dos ofícios, ou artes mecânicas, eram uma forma de organização laboral de carácter corporativo que teve as suas origens no final na Idade Média e que não sofreu alterações durante todo o período histórico abarcado por este estudo (Xavier e Hespanha 1993; Lameira e Serrão 2005). Ninguém poderia exercer a sua profissão sem uma carta passada pelo município (Lameira e Serrão 2003), servindo o regimento de Lisboa (o primeiro *Regimento dos Sambladores, Entalhadores e Imaginários de Lisboa* remonta a 1549) como referência para os restantes (Lameira 2005, 47), embora as regras dos regimentos de cada cidade tenham sido várias vezes alteradas ao longo do tempo em

que existiram, até serem extintas por decreto em 1834, em pleno Liberalismo. Embora um mesmo mestre possa ser designado na documentação histórica simultaneamente como entalhador, escultor e ensamblador (Alves 1989, 64-65), os ofícios estavam organizados em oficinas, chefiadas por mestres que tinham ao seu serviço oficiais e aprendizes com funções bem definidas (Alves 1989, 67-69). Através de um contrato celebrado entre um mestre e o tutor de uma criança ou adolescente, um rapaz poderia ser admitido como aprendiz por um período que durava entre dois a cinco anos no caso dos entalhadores e escultores. No caso dos pintores esse período poderia durar entre cinco e nove anos. Cada mestre estava impedido de receber um novo aprendiz até que o anterior tivesse cumprido a maior parte do seu período de aprendizagem. Após esse período o aprendiz poderia ser sujeito a um exame que lhe permitia a passagem à categoria de oficial (Alves 1989, 69-71). Após um período de seis anos o oficial poderia requerer a realização de um exame teórico e prático, a que assistiam dois juizes do ofício, para passar à categoria de mestre, condição necessária para que lhe fosse concedida a licença para abrir a sua própria oficina. Os juizes de cada ofício eram eleitos anualmente entre os respetivos mestres e encarregavam-se de fazer cumprir as regras do regimento, vistoriar o trabalho das oficinas, examinar os aprendizes e participar na administração concelhia (Lameira e Serrão 2003). A cada mestre era permitido abrir uma única oficina. Controlava-se desta forma a qualidade do trabalho prestado, a concorrência e os preços praticados, para o que também contribuíam as penalidades previstas para quem incorresse em fraude e as restrições colocadas a mestres oriundos de outras cidades ou países (Alves 1989, 73-75).

A grande quantidade de artistas que se instalaram na cidade do Porto, importante centro de produção de talha no Norte, a par da cidade de Braga, está diretamente relacionada com o volume de encomendas destinadas à decoração do interior das igrejas, principalmente ao longo do período em que chegam a Portugal grandes quantidades de ouro vindas do Brasil, a partir da década de 20 do séc. XVIII, que caem abruptamente a partir da década de 80 (Sousa 2008). Segundo a documentação histórica disponível, a região litoral predominava claramente em relação ao interior (Lameira e Serrão 2003). Além de Lisboa, a cidade do Porto, que à época estava integrada na região administrativa do Minho, terá sido aquela em que se concentrou maior número de artistas (Alves 2003; Lameira e Serrão 2004, 2005) que arrematavam empreitadas não apenas na cidade mas por toda a área Noroeste e Centro-Oeste do país (Alves 1989, 119-157).

O projeto iniciava-se pela execução do *risco, planta ou modelo* que poderia ser desenhado ou não por um entalhador. Lançavam-se editais ou anunciava-se a empreitada por meio de pregão e a obra era arrematada pelo mestre que apresentasse o preço mais baixo. Nalguns casos, e para mestres de reconhecido nome, poderia adjudicar-se a obra diretamente. Quando se esperava maior qualidade artística ou modelos inovadores poderiam chamar-se artistas de outras cidades. Depois de ajustadas as cláusulas, que incluíam preços, prazos, sanções e, por vezes, os materiais e técnicas a utilizar, escrevia-se o contrato que era celebrado por um notário e assinado por todas as partes (Alves 1989, 159-160, 199-207; Lameira e Serrão 2003). As obras eram executadas em módulos nas oficinas dos mestres entalhadores e depois montadas no local de destino, sendo o transporte feito em cru (à madeira) por meio terrestre, fluvial ou marítimo, consoante o local e a distância (Rodrigues 2001, 118; Lameira e Serrão 2003). Tudo terminava com a assinatura de um termo de quitação, depois de vistoriadas e aprovadas as obras (Lameira e Serrão 2003).

Entre a execução da talha e o seu douramento poderiam decorrer alguns anos (Alves 1989, 185-188). Além das empreitadas serem entregues a oficinas diferentes, por vezes era necessário esperar que voltasse a haver disponibilidade financeira para a conclusão da obra. A associação entre mestres pintores-douradores e mestres bate-folhas ocorria frequentemente na contratação de um douramento, uma vez que o trabalho dos primeiros dependia fortemente do controlo de qualidade do material fornecido pelos segundos, para o que era apresentada uma amostra no início de cada obra que serviria de referência durante todo o processo (Alves 1989, 188-191; Le Gac et al. 2009). Além destas, poderiam ser celebradas parcerias entre mestres do mesmo ofício para contratar obras de maior envergadura (Alves 1989, 94). O nível de qualidade era de tal modo importante que a garantia de um douramento poderia ascender a 10 anos, sujeitando-se o dourador a refazer todo o trabalho a expensas próprias caso de observasse algum destacamento (Brandão 1985, 342).

O conjunto de condicionalismos que condicionaram o estatuto social dos artistas e o sistema de organização laboral que regeu o funcionamento das oficinas durante o período barroco deverão, assim, ter contribuído para uma acentuada uniformidade no que respeita aos materiais e técnicas usados na produção das obras.

## **2.2. OS MATERIAIS E AS TÉCNICAS**

### **2.2.1. Breve resumo das diferentes fases de um processo de douramento:**

A camada de encolagem, à base de cola proteica, era extraída de peles, tendões e cartilagens de animais herbívoros. Tinha a função de impermeabilizar o suporte e reduzir a capacidade de absorção da madeira face às camadas de preparação que se seguiam, igualmente aglutinadas em cola proteica.

A chamada camada de preparação branca era constituída geralmente por sulfato de cálcio, na forma anidra para os primeiros estratos (gesso grosso) e na forma diidratada para os estratos mais superficiais (gesso fino). Para aglutinar o gesso usava-se o mesmo adesivo proteico aplicado na encolagem. Esta camada de gesso tinha a função de uniformizar a superfície, minimizando simultaneamente os danos causados pelos movimentos do suporte de madeira.

A camada de bolo tinha a função de proporcionar uma superfície polida, passível de ser brunida e, por isso, adaptada à aplicação da folha metálica, proporcionando uma superfície lustrosa e de cor aproximada à tonalidade do ouro. Permitia também reduzir a absorção de água pelo sulfato de cálcio e seria preparada com uma cola mais diluída, com menor poder adesivo.

A folha de ouro era geralmente adquirida em livros de mil folhas cada (milheiros) batidas pelos mestres bate folhas. Em Portugal, as ligas metálicas constituídas por ouro, prata e cobre eram de elevada quilatagem, sobretudo para as áreas de ouro brunido. Era aplicada através do humedecimento da camada de bolo com água, ou cola animal muito diluída, de forma a tornar novamente mordente a cola usada na sua preparação. Para se tirar partido do seu poder refletor, a superfície do ouro era finalmente brunida com pedra de ágata ou dente de animal carnívoro. Para as áreas de ouro mate, em que se usava bolo ou misturas



de pigmentos, usava-se um mordente oleoso, à base de óleo secativo, misturado com pigmentos secantes, à base de sais metálicos como é exemplo o chumbo. O ouro mate era aplicado segundo um processo mais rápido e não podia ser brunido. Nestas áreas por vezes usava-se ouro de quilatagem inferior.

## **2.2.2. Origem, propriedades e processamento dos materiais usados em douramento**

### **2.2.2.1. As colas:**

As colas animais são constituídas por substâncias proteicas, principalmente colagénio, e por concentrações reduzidas de substâncias não proteicas orgânicas e inorgânicas (sais). O colagénio é uma proteína fibrosa constituinte principal da pele, ossos e tendões. A cadeia peptídica primária é constituída fundamentalmente por glicina, prolina e hidroxiprolina. A estrutura secundária é formada por três cadeias enroladas em tripla hélice estabilizadas por ligações de hidrogénio. A estrutura terciária é responsável pela atividade biológica. O colagénio é relativamente elástico, o que se deve à sua estrutura em tripla hélice reforçada pelas ligações de hidrogénio. Como todas as proteínas fibrosas é insolúvel em água mas tem grande afinidade com a mesma.

As propriedades das colas animais estão relacionadas com o processo de extração do colagénio em água quente. Esta operação conduz à desnaturação da proteína que afeta a estrutura terciária e conduz à perda da sua atividade biológica, transformando-a numa substância parcialmente degradada em dispersão coloidal liofílica. Quando dispersam em água, os grupos funcionais ficam mais ou menos dissociados. As forças de repulsão mútuas ao longo das cadeias fazem com que as mesmas se estendam, o que leva ao aumento da viscosidade do líquido. As forças de ligação que dão origem à estrutura secundária em tripla hélice são então substituídas por ligações de hidrogénio entre as cadeias polipeptídicas primárias e a água (Von Endt e Baker 1991). A estrutura secundária pode ser restabelecida após a evaporação da água desde que não sejam ultrapassados limites de temperatura relativamente limitados (em torno dos 70 °C). Temperaturas elevadas levam à quebra definitiva das ligações secundárias e à hidrólise da proteína, que afeta a estrutura primária, provocando a precipitação irreversível e a consequente perda de poder adesivo.

As qualidades de cola menos purificadas são extraídas de ossos, peles, tendões e cartilagens de animais herbívoros. Sofrem um processo de extração em água quente relativamente rápido, a temperaturas mais elevada, e exibem cor mais escura. Para a extração de colas mais purificadas e de melhor qualidade são usadas apenas peles e tendões. O processo de extração é mais lento e realizado a temperaturas mais baixas, o que permite obter um produto final mais purificado e com peso molecular mais elevado. As primeiras são designadas por colas fortes por oferecerem maior poder adesivo e sofrerem forte retração na secagem, o que se relaciona com as impurezas a ela associadas. As segundas designam-se por gelatinas, oferecem maior flexibilidade e têm um poder adesivo mais reduzido (Matteini e Moles 1989, 65-66). As gelatinas deveriam ser as preferidas pelos douradores, extraídas provavelmente pelos próprios a partir de retalhos de pergaminho ou pelica. A sua viscosidade baixa com o peso molecular e com o pH (Foskett

1994). Têm a capacidade de resistir a esforços de tensão elevados e de manter as suas propriedades adesivas em condições de humidade relativa elevada (Haupt et al. 1990).

Sob condições de envelhecimento acelerado, as colas de colagénio mostram maior estabilidade relativamente a outras substâncias adesivas de base proteica, como a gema de ovo, em parte devido ao facto de a cola ter um elevado conteúdo de aminoácidos estáveis e baixo teor de aminoácidos facilmente foto-oxidados, o que contribui também para o facto de filmes de cola de pele não sofrerem alteração de cor significativa durante o envelhecimento. Não se verificam também variações significativas na quantidade relativa de aminoácidos ao longo do tempo, o que justifica a manutenção do uso de colas à base de colagénio para fins artísticos ao longo dos séculos (Varga 2008, 49).

### **2.2.2.2. O gesso**

#### **Origem e propriedades:**

O sulfato de cálcio é um evaporito, com origem em soluções salinas hipersaturadas (salmouras) de bacias de águas geralmente pouco profundas, submetidas a condições de evaporação intensa, em meio continental ou marinho. Os minerais precipitam por ordem crescente de solubilidade: primeiro os carbonatos, depois os sulfatos e, por fim, os cloretos. O sulfato de cálcio ocorre no meio natural tanto na forma diidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ou gesso) como anidra ( $\text{CaSO}_4$  ou anidrite). Nos depósitos naturais o gesso é predominante, podendo ocorrer também anidrite em menor concentração, resultante de processos diagenéticos. Na Europa, os depósitos mais importantes localizam-se em França, Espanha, Itália, Reino Unido e Alemanha. Os depósitos mais importantes nas regiões geográficas mais próximas de Portugal remontam ao período Terciário. Incluem os depósitos do Eoceno (Espanha e Médio Oriente), Oligoceno (França), e Mioceno (Norte de África). A sua cor natural é normalmente branca, podendo ser opaco ou transparente. O escurecimento está associado à presença de impurezas típicas como óxidos de ferro (amarelo, vermelho e castanho), sílica, carbonatos de cálcio e magnésio, minerais argilosos (cinzento) e pequenas concentrações de outros sais solúveis. De entre os tipos de gesso mais puros podem destacar-se a selenite (com cristais de hábito lamelar) e o espato acetinado (fibroso). O alabastro é micro granular e pode ser branco ou adquirir tons variados segundo as impurezas a ele associadas. Os minerais associados ao gesso são a halite, celestite, dolomite, calcite, aragonite, pirite, enxofre nativo e quartzo (Wirsching 2005; Lancia et al. 2011). Uma vez que estas rochas se formam por evaporação, deveriam apresentar-se em leitos regulares mas esta característica pode ser modificada por efeitos de deformação tectónica, dada a plasticidade dos evaporitos (fenómenos diapíricos). Nas jazidas portuguesas o gesso encontra-se sobre o sal-gema, o que indica que o processo de deposição foi mais complexo do que o anteriormente indicado (Costa, 1986).

Em Portugal, ocorrem evaporitos a partir do Triásico. Os depósitos nacionais, de pequena dimensão e de qualidade reduzida, intercalam veios ou massas de gesso com margas gipsíferas e pertencem fundamentalmente a dois tipos:

- a) Complexo de margas, de argilas gipsíferas ou salíferas, de cores variadas, e de calcários margosos ou dolomíticos, localizados nas bordaduras do Maciço Antigo, entre Angeja e Tomar, Santiago do Cacém e Algarve Ocidental e Meridional. No

Maciço Antigo o gesso surge em bancadas lenticulares mais ou menos desenvolvidas, deformadas e cortadas por diversos acidentes.

- b) Núcleos de salgema, margas salíferas, gesso e margas gipsíferas de áreas anticlinais diapíricas, localizadas nas orlas mezocenozoicas ocidental e meridional, nomeadamente em Soure, Leiria, Óbidos, Sesimbra, Albufeira e Faro. Os afloramentos diapíricos podem ter grande espessura e são na maioria extremamente deformados pelas compressões sofridas, podendo apresentar fenómenos de recristalização secundária.

Há ainda ocorrência de gesso no Cenomaniano do Concelho de Oeiras que constitui uma exceção por ser a única conhecida do seu género (Zbyszewski e Almeida 1964).

Em Portugal as áreas em que existem pedreiras e onde era também feita a transformação localizam-se em Soure, Figueiró dos Vinhos, Leiria, Óbidos e Loulé, todas exploradas a céu aberto, excluindo o caso de Figueiró dos Vinhos, extraído pelo método clássico de poços e galerias. As duas maiores explorações são as de Soure e Óbidos (Moura e Velho 2012, 233-240). Nestas explorações, o chamado gesso pardo, com grande quantidade de impurezas, representa a maior parte do produto extraído e destina-se sobretudo à produção de cimentos. O facto de o gesso em Portugal ter fraca qualidade, aliada ao baixo valor unitário, contribuiu para levar ao encerramento algumas das pequenas explorações existentes por se tornarem pouco rentáveis (Campos 2002).

O gesso comercial deverá ter um grau de pureza igual ou superior a 80% mas o gesso extraído em Portugal oferece valores mais baixos. Na jazida de Óbidos detetou-se maior concentração de gesso branco de elevada qualidade mas que representa apenas 1% da proporção total. Estas condições levaram a que o gesso branco seja atualmente maioritariamente importado de Espanha e Marrocos, onde existem depósitos ricos em gesso branco e de fácil exploração (Costa 1986, Campos 2002). No passado presume-se que o gesso fosse também importado embora deva considerar-se a possibilidade de ter sido, simultaneamente, explorado no nosso país (Coroado 2013).

### **Processamento e propriedades dos produtos finais:**

A rocha extraída a céu aberto ou em galerias subterrâneas é moída e calcinada. A base da tecnologia do gesso reside nos fenómenos de desidratação, provocada por calcinação, e de reidratação, quando a água é de novo combinada com o produto calcinado, revertendo-o na forma diidratada inicial. O sulfato de cálcio diidratado é, simultaneamente, o material de partida e o produto final depois da reidratação. Os métodos de controlo rigoroso deste processo foram desenvolvidos somente no final do século XIX. (Wirsching 2005; Lancia et al. 2011). No sistema  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  podem distinguir-se 5 fases sólidas diferentes, das quais 4 são estáveis à temperatura ambiente: sulfato de cálcio diidratado, sulfato de cálcio hemiidratado, anidrite III e anidrite II. A quinta fase, anidrite I, só se forma acima de 1180 °C e não é estável abaixo dessa temperatura. O sulfato de cálcio diidratado é estável a temperaturas inferiores a 40 °C, à pressão atmosférica normal; o hemiidrato (usado em estuques) obtém-se a temperaturas entre 80 °C e 180 °C; a anidrite III forma-se por calcinação a temperaturas até cerca de 300 °C e a anidrite II entre 200 °C e 1180 °C. As propriedades dos produtos calcinados dependem ainda do tamanho dos fragmentos e do tempo de calcinação. O hemiidrato e a anidrite III (chamada solúvel) são metastáveis

à pressão atmosférica normal e facilmente se convertem na forma diidratada por absorção de humidade. A anidrite II (chamada insolúvel) é estável à pressão atmosférica normal e também pode sofrer reidratação, embora mais lentamente. É o correspondente sintético da anidrite natural e a forma mais dura e compacta de sulfato de cálcio (3,0-3,5 na escala de Mohs). A forma diidratada é a mais branda (1,5-2,0).

As formas diidratada e hemiidratada cristalizam no sistema monoclinico e as formas anidras II e III no sistema ortorrômbico. As redes cristalinas de  $\text{CaSO}_4$  mantêm-se estáveis durante a mudança de fase. No entanto, o espaço entre camadas criado após a perda de água de cristalização durante o processo de calcinação é maior no caso do hemiidrato e da anidrite III, pelo que a água é mais facilmente removida ou volta a combinar-se para formar o diidrato. No caso da anidrite II as camadas de sulfato estão mais aproximadas, o que explica a reação mais lenta da anidrite II com a água (Wirsching 2005).

A partir do século XIX o gesso passa a ser calcinado em fornos rotatórios em que o mineral deixa de estar em contacto direto com o combustível. Esse processo pode ser produzido à pressão atmosférica normal e em ambiente seco, ou a altas pressões e em ambiente saturado de água, especialmente para a fabricação do hemiidrato beta e alfa, respetivamente (Wirsching 2005; Lancia et al. 2011). Antes dessa época o gesso era cozido em fornos semelhantes aos usados para a queima da cal em que se fazia uso de lenha ou arbustos como combustível. O tempo e a temperatura de calcinação eram controlados empiricamente em função do produto final que se queria obter: cozimento mais rápido e a temperaturas mais baixas para o hemiidrato; cozimento mais prolongado e a temperaturas mais elevadas para a anidrite. Através do processo artesanal, no entanto, é provável que o gesso ficasse cozido de forma diferenciada. Fuller, no *Manual do estucador e formador* (s.d., 8-9) refere a possibilidade de se usarem fornos de pão para cozimento de quantidades de gesso mais pequenas que podiam ser usadas pelos artistas. Esclarece ainda que nos fornos de cal, de maiores dimensões, o gesso colocado em contacto com o combustível ficaria sempre sobrecozido e o de cima subcozido (Fuller s.d., 10). A combustão da lenha e arbustos envolvia o revestimento das pedras de gesso com partículas de carbono, não sendo possível eliminar as cinzas completamente, pelo que seria necessário limpar e escovar as pedras de gesso uma a uma para se obter a qualidade branca sem impurezas. (Fuller s.d., 9). No final do processo retirava-se o combustível e deixava-se arrefecer durante alguns dias. Moía-se com mós de pedra e com maços de madeira, peneirava-se e armazenava-se em locais sem humidade ou humedecia-se ligeiramente a superfície de cada volume para prevenir a reação de todo o gesso com a humidade do ambiente (Gárate Rojas 1999, 93).

Tendo em conta os métodos de calcinação disponíveis no período barroco, o gesso grosso deveria corresponder a um produto constituído sobretudo por anidrite II (insolúvel) ou anidrite II e III, sujeito a um processo de calcinação mais prolongado do que o que seria necessário para a produção de estuque (hemiidrato). O gesso fino resultaria provavelmente da imersão de gesso grosso em água, acompanhada de agitação regular, com vista à recristalização do diidrato em partículas de hábito lamelar. Se o processo de hidratação não for acompanhado por essa agitação a mistura deposita e endurece devido ao desenvolvimento de cristais aciculares de diidrato que se entrecruzam mas que só se desenvolvem se houver água em quantidade suficiente para tal (Wirsching 2005).

O gesso caracteriza-se por ter baixa condutividade térmica, pH neutro, cristais flexíveis mas não elásticos e estabilidade dimensional face às variações de humidade e de temperatura (Lancia et al. 2011; Wirsching 2005). O gesso sofre fraca retração durante a secagem e oferece a possibilidade de formar camadas de aspeto homogéneo, aderentes em qualquer suporte (Cardoso 2010, 54), o que explica o seu uso para douramento. A sua baixa dureza, sobretudo do diidrato usado nas camadas superiores, adapta-se melhor à operação de brunir e à aplicação de texturas, nomeadamente através do uso de marcas de punção.

### **O gesso e a cola:**

A aderência das camadas de encolagem e de preparação é favorecida pelas ligações de hidrogénio que se estabelecem entre a cola e a madeira do suporte (Von Endt e Baker 1991). As colas proteicas atuam como coloides protetores das partículas de gesso, preenchem os poros e favorecem o endurecimento das camadas, proporcionando uma maior compactação. No caso do hemiídrato usado em estuque a cola funcionava mesmo como um retardador de presa, por aumentar o tempo necessário à formação de cristais aciculares de diidrato que provocam o endurecimento (Gárate Rojas 1999, 53, 111, 197).

A adição de gesso à cola introduz alterações na recuperação da estrutura secundária da proteína, assim como na força e elasticidade do adesivo, uma vez que reduz a mobilidade das cadeias polipeptídicas que ficam separadas pelas partículas de gesso, diminuindo a elasticidade da rede. A concentração de carga limita a expansão e contração da cola em função das variações de humidade, isto é, reduz a permeabilidade da camada. É necessário que a concentração de carga não seja tão elevada que reduza a resistência mecânica da camada de gesso. Quanto maior a concentração, menos varia dimensionalmente mas mais facilmente se dá a fissuração que é normalmente perpendicular ao veio da madeira. Quando as flutuações de humidade são acentuadas as massas pobres em cola tornam-se mais frágeis.

O gesso grosso forma camadas mais resistentes mecanicamente. Não apenas a anidrite tem maior dureza e é constituída por partículas de diferente dimensão, promovendo o maior empacotamento das partículas, como o facto de o gesso grosso corresponder provavelmente a uma mistura multifásica deverá ter contribuído para a maior resistência desta camada, através do desenvolvimento de cristais entrecruzados durante a reidratação. A diferença do tamanho das partículas reduz a formação de poros e contribui para a resistência à propagação de fissuras provocadas pelo *stress* interno causado nomeadamente pela movimentação do suporte de madeira face às variações de humidade do ambiente. Níveis baixos de humidade relativa correspondem a maior *stress* interno provocado pela contração da cola e diminuição da elasticidade. Os poros são os pontos preferenciais da ocorrência de fissuras. Com o tempo, as fissuras acabam por funcionar como juntas de ligação e a camada de gesso deixa de responder às flutuações de humidade, acabando por estabilizar (Michalski 1991; Meckleburg 1991; Von Endt e Baker 1991). No caso do gesso diidratado, a forma lamelar das partículas favorece a orientação mais paralela à superfície, o que facilita o polimento (Cardoso 2010, 360). Nesta camada a propagação do *stress* interno, suportada sobretudo pela camada inferior de gesso grosso, também é mais orientada (440).

### 2.2.2.3. O bolo

#### Origem e propriedades:

Na terminologia corrente usada em Geologia um bolo corresponde a uma argila comum que, para ser usada em douramento, terá que passar por um processo de refinação por via húmida mais cuidado do aquele que é necessário para fins cerâmicos, por exemplo. Em Portugal os depósitos de argila comum localizam-se em terrenos do Paleogénico, Miocénico e Plio-pleistocénico. São principalmente depósitos de carácter fluvial estuarino relacionados com rios (Minho, Lima, Cávado, Mondego, Vouga, Tejo, Sado). Existem também no interior do país, embora em depósitos menores, preenchendo depressões topográficas, desenvolvidas principalmente no Terciário inferior, relacionadas com acidentes tectónicos (Gomes 2003, 251-255).

Uma argila é uma rocha sedimentar constituída principalmente por minerais argilosos que são silicatos hidratados, geralmente cristalinos, estruturalmente organizados em folhas (filossilicatos) e mais raramente em cadeias, com diâmetro esférico equivalente (d.e.e.) inferior a 2  $\mu\text{m}$ . Na composição da argila participam também minerais não argilosos como quartzo, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro (hematite, goethite e lepidocrocite). No seu estado natural a argila é finamente dividida, não necessitando de qualquer moagem para ser usada. De uma maneira geral, é um material quimicamente inerte, com elevado poder adsorvente, que facilmente se dispersa em água mas que se comporta maioritariamente como um coloide liofóbico. Os elementos mais frequentes são O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, K e Na, no estado iónico, que se arranjam em estruturas tridimensionais segundo 7 modelos estruturais diferentes, dos quais 6 (caulinite, illite, esmectite, clorite, vermiculite e interestratificados) estão organizados em folha e 1 (paligorskite) em forma de fita. A cada modelo estrutural corresponde um grupo que é designado pela espécie respetiva mais comum. Os grupos estruturais podem ainda ser organizados consoante o número e a natureza das folhas estruturais (tetraedros e octaedros) existentes nas camadas estruturais (agrupamentos de folhas) que, por sua vez, constituem a unidade estrutural, isto é, o motivo básico que, por repetição simétrica e periódica, dá origem à estrutura. A unidade estrutural compreende a representação das camadas estruturais básicas e o conteúdo entre camadas, sempre que existente. O número e a natureza das folhas estruturais, tetraédricas (T) e octaédricas (O) determinam os três tipos estruturais básicos dos minerais argilosos:

- 1:1 (T:O);
- 2:1 (T:O:T);
- 2:1:1 (T:O:T:O).

As diferenças entre grupos baseiam-se sobretudo em substituições atómicas isomórficas, muito comuns nestes minerais, e que podem ocorrer nas folhas tetraédricas e octaédricas. Os espaços entre as camadas estruturais (intercalares ou intercamadas) podem ou não ser ocupados por catiões alcalinos ou alcalino-terrosos, ou então por moléculas de água. A carga elétrica positiva desses catiões deve compensar a carga elétrica globalmente negativa dos minerais argilosos, causada pelas substituições atómicas isomórficas que afetam a sua ordem estrutural. A não ocupação dos espaços entre camadas só se verifica quando as mesmas são eletricamente neutras ou próximas da neutralidade, como é o caso

da caulinite de elevada ordem estrutural. As propriedades das argilas, que condicionam as suas aplicações tecnológicas, dependem dos grupos e proporção dos minerais argilosos constituintes (Gomes 1989, 7-35).

Designa-se por argila comum o tipo de argila mais abundante, frequentemente usada em olaria ou em cerâmica de construção. A cor é habitualmente vermelha, pelo que se designa vulgarmente também por barro vermelho, e é devida à presença de óxidos e hidróxidos de Fe e/ou Mg. Diferencia-se das chamadas argilas especiais (constituídas essencialmente por caulinite) devido à cor, heterogeneidade da sua composição (constituídas sobretudo por caulinite ilite e esmectite) e acentuada plasticidade. Os depósitos de argila comum são mais numerosos e volumosos, comparativamente com os de argilas especiais, não requerem tratamentos de refinação complexos nem tecnologia muito desenvolvida durante o seu processamento, o que permite a produção em larga escala e a baixo custo. Uma vez que as características mineralógicas e tecnológicas num mesmo depósito são diferentes, o seu uso requer um conhecimento aprofundado da geologia do depósito por parte do produtor e envolve nomeadamente operações de loteamento para manutenção das propriedades do produto final (Moura e Velho 2012, 329-340).

As propriedades de uma argila baseiam-se essencialmente na granulometria, na carga elétrica e na capacidade de troca catiónica dos minerais argilosos constituintes. A maior ou menor estabilidade das suspensões de argila dispersa em água depende destes parâmetros que permitem classificar uma argila segundo a sua maior ou menor plasticidade, propriedade determinante na sua aplicação tecnológica. A estabilidade de uma suspensão é tanto maior quanto menor for a velocidade de agregação das partículas e, conseqüentemente, menor a viscosidade. A influência da granulometria, carga elétrica e capacidade de troca catiónica no comportamento de uma argila será seguidamente considerada tomando como referência os três grupos de minerais argilosos mais frequentes numa argila comum: caulinite, ilite e esmectite. O teor dos minerais não argilosos afetam também a plasticidade que diminui com o aumento da concentração dos mesmos.

A caulinite pertence ao grupo estrutural 1:1 e a ilite e esmectite ao grupo estrutural 2:1. A caulinite é formada geralmente a partir de rochas ácidas, como o granito, em ambientes de forte precipitação. Constitui o mineral argiloso em que a razão Al/Si é mais elevada. Na caulinite a ligação entre camadas estruturais é feita por ligações de hidrogénio entre iões  $O^{2-}$  e grupos  $OH^-$  de planos atómicos justapostos. No caso da ilite, formada a partir de silicatos como micas ou outros minerais argilosos, a ligação é feita entre os iões  $O^{2-}$  e iões  $K^+$  situados entre as camadas. No caso da esmectite, formada a partir de rochas básicas em ambiente de fraca drenagem, entre as camadas estruturais existem moléculas de água a coordenar catiões trocáveis (mais frequentemente  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  e mais raramente  $Na^{2+}$  ou  $K^+$ ) e a ligação entre camadas é devida a forças de Van der Waals.

No que respeita à **granulometria**, a caulinite é constituída por partículas de d.e.e. regra geral mais elevado, seguida da ilite e, por fim, da esmectite. As partículas de tamanhos mais pequenos corresponde uma maior superfície específica. Quanto maior for a superfície específica de uma argila maior será a sua plasticidade e viscosidade porque maior será a quantidade de água necessária para envolver as partículas. Deste modo, argilas predominantemente caulínicas serão pouco plásticas enquanto argilas predominantemente esmectíticas apresentarão acentuada plasticidade e carácter

expansivo. Além da água que envolve as partículas, nas esmectites existe ainda água a ocupar os espaços entre camadas estruturais, o que significa que uma argila esmectítica necessitará de maior quantidade de água para fluir. Por outro lado, os defeitos estruturais introduzem desequilíbrios na carga elétrica global dos minerais argilosos, o que afeta a estabilidade das suspensões.

A estabilidade das suspensões está, assim, fortemente relacionada com a **carga elétrica** que, por sua vez, depende da maior ou menor ordem estrutural dos minerais. O grau de desordem estrutural pode variar no seio de cada grupo e é proporcional ao grau de maturação/meteorização dos minerais mas, de uma forma geral, a caulinite corresponde a cristais melhor ordenados, seguida da ilite e, por fim, da esmectite, que se caracteriza por um elevado grau de desordem estrutural (Gomes 1989, 7-35; 93-104). A ordem-desordem estrutural está relacionada com as substituições atômicas isomórficas que conduzem à compensação de cargas elétricas através da fixação reversível dos chamados cátions de troca.

Quanto maior a desordem estrutural maior será a **capacidade de troca catiónica**. Paralelamente, a capacidade de troca catiónica está relacionada com a carga elétrica da unidade estrutural que dá origem a suspensões de argilas mais estáveis (desfloculadas) ou menos estáveis (floculadas), em função do tipo e proporção de minerais argilosos constituintes.

Quando uma argila é dispersada em água dá-se a ionização mais ou menos forte dos cátions de troca. O valor da carga elétrica, globalmente negativa, das unidades estruturais situa-se entre 0 e 1 para quase todos os valores de pH. Podem identificar-se dois grupos principais baseados na carga elétrica  $z$  da unidade estrutural: de baixa atividade ( $z \sim 0$ ), como os do tipo 1:1 (caulinite), e de alta atividade ( $z > 0,2$ ), como os do tipo 2:1 (ilite e esmectite). A ionização é tanto mais forte quanto mais fortemente eletropositivo for o cátion de troca ( $K^+$  ou  $Na^+$ ). Quando o cátion é menos eletropositivo ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) a ionização é fraca. Quanto mais forte for a ionização maior será a carga elétrica negativa das partículas em suspensão e, conseqüentemente, mais forte a repulsão entre elas, o que confere maior estabilidade à suspensão. Quando as forças repulsivas entre as partículas são fracas diminui-se a energia livre no sistema e dá-se a floculação, isto é, a aglomeração das partículas em flóculos. Além das forças repulsivas, as partículas estão ainda sujeitas a forças de atração electroestática, tanto mais fortes quanto mais próximas estiverem umas das outras. Os bolos são geralmente aplicados em suspensões diluídas, o que deveria permitir obter suspensões pouco viscosas. No entanto, quando o cátion de troca é, por exemplo  $Ca^{2+}$ , as forças repulsivas não se sobrepõem ao efeito das forças de atração, o que não permite a estabilização electroestática. Numa suspensão estável a sedimentação é mais lenta e dá origem a camadas de elevada densidade, maior coesão e maior resistência à humidade, devido ao arranjo face com face das partículas. Numa suspensão floculada, os aglomerados comportam-se como partículas de dimensões maiores, que sedimentam mais rapidamente e dão origem a camadas menos coesas e mais permeáveis. Isto significa que a retração na secagem é proporcional à plasticidade e que a menor plasticidade favorece a conservação das camadas de bolo. Na aplicação de uma suspensão desfloculada à trincha, as partículas lamelares deslizam umas sobre as outras e não oferecem resistência à força tangencial exercida durante a aplicação. No que respeita ao tamanho das partículas, quanto mais variado for o tamanho maior o empacotamento (Gomes 1989, 283-314) e, por consequência, maior a densidade de uma



camada. A concentração de sais na água diminui as forças de repulsão, pelo que quanto mais pura for a água maior a estabilidade da suspensão (van Olphen 1963, 11-12).

Face ao exposto, e embora todas as argilas comuns possam ser consideradas plásticas, é espectável que as seleccionadas para a função de bolo sejam fundamentalmente cauliníticas ou caulinítico-ilíticas, capazes de formar suspensões mais estáveis que dão origem a camadas compactas, com baixa retração na secagem e duráveis no tempo. São também menos suscetíveis às variações de humidade do meio ambiente, quer devido à compactação, quer devido às características dos minerais argilosos predominantes, que não sofrem expansão por absorção de água.

À semelhança do que sucede com as argilas usadas nomeadamente em olaria, é esperável que as argilas usadas para a função de bolo tenham sido (e ainda sejam no presente) o resultado de misturas de vários lotes que permitissem não apenas manter constantes as propriedades reológicas mas também as tonalidades desejadas.

Quanto ao modo de preparação, é provável que fosse semelhante a um processo descrito no século XIX para tratamento de pigmentos terra (à base de óxidos de ferro) em França: eram extraídos no Outono, lavados durante a estação da chuva (de Janeiro a Abril) e secos no Verão. A lavagem era feita através de um sistema de calhas e bacias de decantação para remoção das partículas mais grosseiras. O pigmento era então deixado sedimentar em bacias abertas no solo, a céu aberto, por vários meses. Quando solidificava o suficiente era cortado em bolos e deixado a secar (Helwig 2007, 68).

### **O bolo e a cola:**

Tal como sucede com o gesso, de uma maneira geral a cola tem um efeito protetor que engloba as partículas de argila, o que confere estabilidade à suspensão, na medida em que atua como desfloculante. Esse efeito é independente da concentração de sais presentes (van Olphen 1963, 155-172).

A adsorção de moléculas poliméricas à superfície da argila leva à estabilização estérica da suspensão. Os polímeros/polieletrólitos são adsorvidos na interface sólido-líquido modificando as propriedades superficiais da argila e as interações entre as partículas e o meio, contribuindo para a estabilidade da suspensão através do mecanismo denominado eletroestérico. A adsorção do polímero pelas partículas impede que as mesmas se aproximem, mantendo-as suficientemente afastadas para prevenir a sua agregação por forças de atração de Van der Waals. Parte da cadeia polipeptídica é adsorvida pela argila devido à interação entre os grupos funcionais do polímero carregados positivamente e a superfície negativa das partículas de argila. A restante cadeia projeta-se para a fase líquida, sendo solvatada pelo meio e formando pontes entre os aglomerados. As moléculas de polímero adsorvidas pelas partículas favorecem, deste modo, a estabilização da suspensão (Lagaly 2006, 192-194; Cerrutti 2005, 8-14). Estes complexos, embora contribuam para a estabilidade das suspensões, tendem a sedimentar mais rapidamente do que as suspensões formadas unicamente por argila e água (Giese e van Oss 2002, 8.8.3.). Com o tempo, uma pequena proporção de proteína adsorvida liga-se praticamente de forma irreversível (Giese e van Oss 2002, 10.3.1.).

O arranjo face com face das partículas lamelares de argila tornam esta camada menos permeável à humidade comparativamente com o que sucede com as camadas de gesso.

A propagação do *stress* interno, maioritariamente suportado pelas camadas de gesso subjacentes, também se orienta paralelamente à superfície.

### **Breve esclarecimento sobre as propriedades das argilas usadas para fins medicinais:**

Desde a Antiguidade que as argilas são referidas como remédios orais usados no tratamento de problemas gastro intestinais e também para aplicação tópica, nomeadamente no tratamento de problemas dermatológicos ou como cosméticos. A sua designação relacionava-se com o local associado à sua proveniência: bolo da Arménia, de Lemnos, de Samos, de Chios, entre outros. Provavelmente devido à aplicação de marcas incisadas usadas para a distinção das diferentes variedades de bolo designavam-se também genericamente por *terra sigillata*. Pensa-se que consistiriam em argilas predominantemente cauliniticas ou esmectíticas (Robertson 1996; Gomes e Silva 2006, x-xi).

Atualmente os minerais argilosos são usados em farmácia nomeadamente como excipientes ou para aplicação tópica. As propriedades que levam ao seu uso em produtos farmacêuticos e de cosmética são: a baixa dureza, a capacidade de adsorção, a elevada superfície específica (com que se relacionam a plasticidade, viscosidade e ação lubrificante), a capacidade de troca catiónica (com que se relaciona a reação com ácidos), a capacidade de reter a temperatura e a adstringência (ligada à ação antisséptica e anti-inflamatória).

Focando especificamente os três principais grupos de minerais argilosos destacados no subcapítulo anterior, a esmectite e a caulinite são usadas como: excipientes, emulsionantes, aglutinantes, espessantes, lubrificantes, adsorventes de toxinas e bactérias, analgésicos locais e cicatrizantes. O seu poder de absorção torna-as eficazes como anti diarreicos e protetores gastrointestinais. A esmectite é usada principalmente como regulador de acidez e a caulinite como protetor gastro intestinal, anti inflamatório e anestésico de aplicação tópica. A ilite é usada pelo seu poder refletor em produtos de cosmética (Carretero e Pozzo 2009; 2010).

Além das argilas especificamente selecionadas para produtos farmacêuticos importa focar brevemente os materiais argilosos usados na prática da geofagia, prática essa que ainda se verifica em várias regiões do mundo. Embora ainda não exista um estudo sistemático que permita o conhecimento geral sobre as características destes materiais e respetivas aplicações, segundo uma revisão feita por Wilson (2003) estas argilas podem ter uma composição variada mas serão constituídas fundamentalmente por caulinite, ilite e esmectite, em diferentes proporções. A escolha dos materiais basear-se-á no conhecimento empírico transmitido através de gerações e nas características dos materiais disponíveis nas áreas geográficas em que são consumidos. Não existem dados que permitam saber se o seu efeito corresponde sempre ao esperado por quem o pratica e que se destina fundamentalmente a tratamentos dermatológicos e gastrointestinais ou a compensação de dietas pobres em certos minerais. As propriedades que levam à sua seleção relacionar-se-ão sobretudo com a cor (maioritariamente avermelhada) e a textura.

#### **2.2.2.4. O ouro:**

O ouro é frequentemente encontrado na natureza no estado elementar e pode ter origem em depósitos primários ou secundários. Para a caracterização de uma liga de ouro é necessário distinguir os elementos que são característicos dos depósitos (primários ou secundários) e aqueles que são adicionados durante o processo metalúrgico. O ouro nativo contém quantidades variáveis de prata e cobre, este último geralmente em concentração inferior a 2%. Consoante a jazida, as propriedades mecânicas, físicas, químicas e óticas do ouro variam. A presença de estanho e platinoides é característica de depósitos aluviais em que se concentram minerais de alta densidade (Guerra 2003; 2008).

A separação do ouro da prata só começa a processar-se a partir do século VII a. C., época em que começa a ser possível produzir ouro puro. O ouro puro poderia depois ser ligado ao cobre e à prata segundo a composição/cor desejadas, sem necessidade de recorrer a jazidas diferentes para manter as propriedades das ligas. Todas as operações metalúrgicas fazem desaparecer muita da informação que poderia ser usada para a identificação da origem do metal nativo. No entanto, é a reutilização por refundição de ouro com diferentes proveniências, que geralmente sucede em períodos economicamente desfavoráveis, que provoca a eliminação da maior parte das pistas, pistas essas que se baseiam na concentração dos componentes vestigiais. A complexidade desta tarefa varia segundo o tipo de objeto, o tamanho e espessura da camada metálica, a possibilidade de recolher amostras, a época e o conhecimento dos centros de exploração de determinada área geográfica. Na ausência de mais dados, a variação dos componentes vestigiais na análise de um conjunto de objetos muitas vezes só permite verificar se o fornecedor/fonte foram ou não alterados (Guerra 2014). A geoquímica das antigas minas e, por vezes, a sua localização, é habitualmente desconhecida. Na maior parte dos casos a identificação do ouro é feita por comparação da composição com um grupo de objetos bem documentados, como moedas ou lingotes (Guerra 2003), tal como será exposto mais adiante no subcapítulo dedicado à proveniência e comércio dos materiais usados em douramento.

Para a formação das ligas usadas em douramento era então frequentemente adicionada prata e cobre. O ouro é ligeiramente mais dúctil do que a prata e o cobre. O ouro e a prata formam soluções sólidas monofásicas enquanto a prata e o cobre mostram uma miscibilidade mais limitada, separando-se em duas fases. Em misturas de baixa quilatagem as ligas com os três metais formam soluções sólidas com duas fases distintas que tornam a liga mais dura e menos maleável. A prata confere maior poder refletor e influencia mais acentuadamente a cor em todo o intervalo de espectro visível, enquanto o cobre é mais refletor no intervalo do vermelho. É possível reduzir o ouro por batimento manual a folhas com a espessura de 0,05  $\mu\text{m}$  enquanto os métodos mecânicos atuais permitem obter folhas com 0,1  $\mu\text{m}$  ou menos. O batimento provoca modificações na orientação dos planos cristalinos, o que não acontece em folhas mais espessas ou objetos em ouro maciço. As regiões cristalinas sujeitas a batimento dividem-se em lamelas e dão origem a vazios ou rasgos à medida que a espessura diminui. No final, a folha resultante consiste em lamelas pouco ordenadas com distorção dos arranjos atômicos, provocando a diminuição da resistência mecânica e tornando as folhas suscetíveis à abrasão.

A corrosão, com a conseqüente alteração de cor, ocorre em ligas abaixo de 18 quilates em atmosferas contaminadas com componentes ricos em enxofre. Em atmosferas normais, o ouro de elevada quilatagem resiste à corrosão mas mantém-se suscetível a variações de humidade devido à natureza das substâncias adesivas usadas na sua fixação. O

douramento constitui, no entanto, uma eficaz barreira de proteção contra a humidade, retardando o contacto da mesma com as camadas de gesso e bolo, especialmente em obras em que a madeira é totalmente revestida (Lins 1991).

### **2.2.3. Os documentos históricos. Geologia, Medicina, comércio e prática artística:**

Neste subcapítulo serão sistematizadas as informações extraídas de fontes documentais que fornecem dados sobre os materiais de douramento. Os tipos de documentos e a qualidade de informação que fornecem é variada, não se pretendendo apresentar um estudo exaustivo das fontes históricas disponíveis mas sintetizar o que é possível saber sobre a origem, transações comerciais, modo de preparação e formas de aplicação dos materiais na época em que foram produzidas as obras. Incidir-se-á sobretudo sobre o bolo, principal objetivo deste trabalho, por se tratar do material menos conhecido/estudado até ao presente.

Recorreu-se a tratados e dicionários artísticos, dicionários e enciclopédias de história natural, dicionários de comércio, farmacopeias, contratos de obras, bem como a trabalhos publicados por investigadores que se debruçaram sobre o estudo desses documentos para estabelecer relações com a matéria das obras de arte produzidas no período barroco. Uma vez que não existem documentos de origem portuguesa em número suficiente para ilustrar todos os aspetos estudados, foram consultados outros de autores europeus que pudessem completar essa informação, sempre que considerados relevantes para a caracterização da prática desenvolvida no nosso país.

Excluindo os contratos de trabalho, em que se procurou restringir a datação dos documentos citados ao período a que pertencem as obras, os restantes documentos foram redigidos entre os séculos XV e XIX. Pretende-se assim evidenciar a manutenção de uma tradição que se manteve sensivelmente inalterada até à Revolução Industrial.

#### **2.2.3.1. Os primórdios das Geociências. Naturalistas e enciclopedistas:**

Sobre a origem dos minerais, e tal como pode ler-se no prefácio da tradução para inglês da primeira edição em latim do livro de Georgius Agricola, *De Natura Fossilium* (1546), escrito por Mark Chance e Jean Bandy, o conhecimento que existia no passado era baseado quase inteiramente em especulações filosóficas (Agricola 1955, v).

Aristóteles (384 - 322 a.C.) foi o primeiro autor que se sabe ter desenvolvido uma teoria sobre a origem e a natureza dos minerais na sua obra *Meteorologica*. Propõe a teoria de que todas as substâncias da natureza têm quatro propriedades (secura, humidade, calor e frio) e estas foram combinadas em quatro elementos essenciais: água, ar, terra e fogo, que poderiam ser transmutados, alterando a proporções relativas das propriedades enunciadas. Esse conceito dominou o pensamento no mundo ocidental durante quase dois mil anos. Teofrasto (372 - 287 a.C.), seu contemporâneo e sucessor, escreveu, entre outras obras, o tratado *De Mineralibus* em que aceita a teoria de quatro elementos primitivos e separa as substâncias minerais em duas classes: as que são afetadas pelo calor e as que não são. Depois destes, o mais importante trabalho publicado sobre minerais foi o do naturalista romano conhecido como Plínio-o-velho (23 – 79 d. C.) que escreveu uma vasta

obra sobre as ciências antigas, incluindo a mineralogia (e algumas técnicas artísticas), dividido em trinta e sete volumes, a que chamou *Naturalis Historia*. Terá recorrido não apenas às suas próprias observações mas também à recolha de um vastíssimo conjunto de documentos escritos por outros autores romanos e estrangeiros (orientais). Desde a época de Plínio e até à publicação de Georgius Agricola, nome latinizado de Georg Pauer (1494 - 1555), não se conhece nenhum trabalho importante sobre mineralogia. Durante séculos a obra de Plínio terá sido a principal fonte de informação sobre história natural. Cada escritor citava o anterior sem que houvesse uma preocupação clara em fundamentar esse conhecimento (Agricola 1955, v-xi). No que concerne a origem e aplicações dos minerais usados em douramento, e tal como será referido mais adiante, as referências a Plínio e Teofrasto continuam a ser recorrentes, assim como a Dioscórides (séc. I d. C.), médico de origem grega contemporâneo de Plínio que escreveu *De Materia Medica*, uma farmacopeia dividida em cinco volumes que inclui informação sobre o uso de gesso e argilas medicinais, e ainda a Galeno, médico romano de origem grega (c. 129-217 d. C), e a Avicena (c. 980 - 1037), polímata persa que escreveu vários tratados, incluindo de medicina. A obra de Dioscórides, em que se descreve empiricamente as aplicações de plantas, substâncias animais e ainda de alguns minerais, foi a principal fonte de informação sobre drogas medicinais usada no Ocidente e próximo Oriente desde o século I até ao século XVIII. Circulou copiada em grego, latim e árabe e a partir do século XVI foi traduzida para várias línguas europeias. Embora exista informação coincidente com aquela recolhida por Plínio, aparentemente os dois autores não tiveram conhecimento da existência um do outro (Osbaldeston 2000, xx-xxxviii).

Agricola é um dos fundadores de uma nova escola de observação e estudo de campo dos processos naturais, tendo sido o introdutor de muitos conceitos modernos de Geologia (Agricola 1955, vi-x). Sistematiza pela primeira vez os minerais, classificando-os como: "terras" (argilas, ocre, etc.); "pedras" (gemas, pedras semipreciosas e raras, distinguindo-as das rochas); "licores ou soluções solidificadas" (sal, vitriolo, alúmen, etc.); metais; "compostos" (misturas homogêneas de substâncias simples que formam minerais como a galena, pirite, etc.) (Agricola 1912, 594).

Depois disso, só a partir do século XVIII se registam avanços importantes neste domínio (Agricola 1955, vi-x), época em que começam a ser fundadas as Academias das Ciências e se assiste a um maior desenvolvimento do conhecimento dos recursos minerais por toda a Europa e respetivas colónias ultramarinas.

Em Portugal, os naturalistas contratados pela Coroa para fazer o levantamento dos recursos naturais com vista ao desenvolvimento do país, na sequência da reforma universitária introduzida pelo Marquês de Pombal na década de 70 do século XVIII e através da fundação da Real Academia das Ciências de Lisboa, em 1779, têm um papel decisivo para o desenvolvimento do conhecimento dos recursos minerais (Carvalho 1987). São três os autores do séc. XVIII que fazem a inventariação dos recursos minerais de Portugal e que referem as aplicações reais ou potenciais dos mesmos: Luís António Furtado de Mendonça, José António de Sá e Domenico Vandelli, a quem se deve um papel pioneiro no planeamento das viagens de estudo ("viagens filosóficas"), tão características do séc. XVIII, destinadas à observação e recolha de exemplares de "Minerais e rochas industriais", "Recursos metálicos" e "Combustíveis fósseis" (Pinto e Andrade 1998).

No que respeita à extração mineira, até à segunda metade do século XIX as regulamentações impostas pela coroa referiam-se sobretudo à extração de metais. A regulamentação da extração do que é designado por minerais e rochas industriais, em que se inserem as argilas, surge apenas em 1850. Antes desse período a regulamentação dessas explorações deveria estar a cargo da administração concelhia, nomeadamente através de disposições camarárias associadas às atividades dos ofícios mecânicos, como é exemplo o dos oleiros (Coroado 2000, 8-15).

### **2.2.3.2. Referências históricas sobre o uso do bolo para fins medicinais:**

Nas farmacopeias descreve-se a forma de preparação dos diferentes medicamentos e sua finalidade, o que pode incluir o uso de bolos, mas não se esclarece sobre a sua composição, comportamento ou proveniência.

Em trabalhos publicados por naturalistas portugueses e estrangeiros, datados de entre os séculos XVI a XVIII, e identificados mais adiante, verifica-se que as observações registadas sobre as propriedades das diferentes argilas usadas como bolo são baseadas na experiência pessoal. No entanto, as suas propriedades e funções são frequentemente associadas às dos materiais descritos por Teofrasto, Dioscórides, Plínio, Galeno e Avicena, provavelmente como forma de melhor esclarecer o leitor sobre as diferentes aplicações, tradicionalmente associadas ao nome dos autores antigos. Entre as propriedades comuns à maioria dos bolos pode ler-se: untuoso, compacto, macio, que adere firmemente à língua, sem cheiro, que se dissolve prontamente em água, não efervescente em ácidos, que pode quebrar mais ou menos facilmente entre os dedos, que pode tingir mais ou menos intensamente as mãos. No que respeita ao efeito esperado, a sua ingestão era indicada para tratamento de disenteria e como antídoto contra *qualquer veneno*. O uso externo poderia incluir a função de dentífrico, anti sudorífero, anti inflamatório e de tratamento contra a mordedura de animais venenosos. Estas propriedades coincidem com as esperadas de um material argiloso cuidadosamente decantado, com o comportamento de uma argila predominantemente caulinitico-ilítica quando dispersa em água e ainda com as aplicações farmacêuticas atuais, se excluído o pretenso efeito milagroso no que respeita a *qualquer veneno*.

De entre as argilas medicinais identificadas nos documentos consultados, merece destaque o barro de Estremoz que, além de ser usado como argila medicinal, marcada com a forma de uma rosa, servia para fabricar púcaros não vidrados e destinados a purificar e a manter a água fresca (Mendes da Costa 1757, 19-20). Esses púcaros, apreciados não apenas em Portugal mas também em Castela, Itália e outros reinos, seriam feitos da mesma argila medicinal também usada para fazer figuras e brincos e chegavam a ser ingeridos mesmo depois de cozidos (Henriques 1726, 207-210). Segundo Henriques (1726), as propriedades medicinais da argila com que se faziam os púcaros de Estremoz teriam já sido apontadas pelo naturalista italiano do séc. XVI Ulisse Aldrovandi, que a eles se refere como sendo feitos a partir “*do barro fino e coado; e que eram tão glutinosos que se pegavam aos beiços quando por eles se bebia*” (210). Em vários documentos levantados por Carolina Michaelis Vasconcelos é, de facto, referida a fama e qualidade desses púcaros e a ingestão de pequenos fragmentos dos mesmos, prática relativamente generalizada e transversal a todas as classes sociais (Vasconcelos, 1921).

### 2.2.3.3. O comércio dos materiais usados em douramento e a sua origem:

Os materiais usados nas preparações de pintura e douramento eram vendidos sobretudo por droguistas mas também por boticários, estabelecidos maioritariamente em Lisboa e no Porto, uma vez que a disponibilidade de *stock* só existiria nos grandes centros urbanos. Os milheiros de ouro eram fornecidos pelos mestres bate-folhas que os preparavam a partir de ouro certificado pelo ensaiador da Casa da Moeda (Alves 2004). Diversos documentos sugerem que esses materiais seriam mais caros ou mesmo inexistentes fora das grandes cidades, sendo muitas vezes feitas em Lisboa as encomendas destinadas a obras a executar em diferentes locais do país (Cruz 2009; 2013). Uma evidência clara dessa necessidade, e tal como já anotado por Le Gac (2009) e Cruz (2013), pode encontrar-se no apêndice do livro de Stooter *Arte de brilhantes vernizes e das tinturas* (1729) onde se lê, num apêndice não numerado, que "*por fora das principais cidades (...) das drogas citadas nesta obra acharão bem poucas (...) que façam como fazem os Boticários, que mandam tudo buscar a Lisboa e ao Porto a casa dos Droguistas o que lhes faltar, que assim também fazem os pintores de suas tintas que necessitam*".

Excetuando o caso do ouro, cujo controlo de qualidade dependia da Casa da Moeda, as corporações poderiam tentar interferir no fornecimento dos materiais com o objetivo de garantir o acesso a produtos de qualidade, mas seriam os mercadores e não os artistas que ditariam o que surgia no mercado e que seriam responsáveis pelos nomes atribuídos às substâncias vendidas. Essas designações, que poderiam variar e nem sempre seriam usadas de forma criteriosa, estavam frequentemente relacionadas com os nomes dos locais de proveniência a que tradicionalmente se associavam os materiais. Assim, por vezes atribuía-se a mesma designação a substâncias novas que serviam o mesmo propósito, podendo os nomes dos lugares ser usados para designar uma função/qualidade e não a verdadeira origem do produto (Helwig 2007, 60; Reynolds 2010). Seria este o caso do bolo da Arménia, designação tradicionalmente usada para identificar a argila medicinal de cor vermelha e de melhor qualidade para ser usada como substrato para douramento. O bolo da Arménia podia ainda ser usado como pigmento em pintura e em cerâmica (Biringuccio 1990, 116-117). A associação desta região à origem do material baseia-se nas obras de Teofrasto, Dioscórides e Plínio o Velho. Veja-se a referência à descoberta de *huma grande mina de bollo armenico muito fino* em Arega (Figueiró dos Vinhos) no documento *Rellação das Minas que se tem descoberto neste Reyno de Portugal*, datado de 1736-1737 e publicado no âmbito do projeto *As matérias da imagem* (Serrão e Monteiro 2006, 140-141). A relação entre o bolo medicinal e o material usado pelos artistas em trabalhos de douramento, pintura e cerâmica só é esclarecida por naturalistas dos séculos XVI a XVIII (Biringuccio 1990, 117; Mendes da Costa 1757, 65) que referem que já não seria proveniente da Arménia, podendo ser extraído em diferentes regiões da Europa, incluindo Portugal, de onde se extrairia bolo de elevada qualidade (Biringuccio 1990, 117; Hill 1751, 188-189). Além do bolo de Estremoz (Henriques 1726, 210; Mendes da Costa, 1757, 20), existem ainda referências a bolos extraídos no Norte do país (Hill 1748, 13). Outros países europeus frequentemente identificados são Espanha, França e Alemanha (Hill 1751, 188-189; Diderot e d'Alembert 1751, *Bo*). Em *A history of fossils*, por exemplo, Hill refere que os bolos orientais seriam frequentemente contrafeitos, que os boticários usavam frequentemente a mesma designação para misturas ou bolos com diferentes origens e que poucas pessoas seriam capazes de os distinguir (1748, 13).

As terras (pigmentos à base de óxidos de ferro) são sempre claramente diferenciadas dos bolos. No entanto, tanto se leem referências a terras que podem ser usadas em vez de bolo como se esclarece que o bolo pode ser usado para pintar (Mendes da Costa 1757, 125-290). Segundo o dicionário de Rafael Bluteau (1728), o almagre (ocre vermelho) seria frequentemente usado em vez de bolo arménio, bolo esse que mais uma vez se diz ser falsificado pelos mercadores (Cruz 2009). Esta substituição, se de facto era praticada, poderia dever-se ao facto de as terras se encontrarem entre os materiais mais baratos usados pelos artistas, provavelmente devido à sua abundância e facilidade de obtenção, enquanto o bolo arménio poderia custar tanto ou mais que alguns dos pigmentos mais caros (Helwig 2007, 50; Nash, 2010; Kubersky-Piredda 2010, Spear 2010; Burmester et al. 2010).

No que respeita ao gesso, a escassez de depósitos de boa qualidade em Portugal e o menor número de referências históricas conhecidas respeitantes à sua exploração parece sugerir a sua importação. No entanto, a recomendação do uso de gesso especificamente de Soure num tratado português da primeira metade do século XVII (Monteiro e Cruz 2010) sugere que o gesso nacional também poderia ter sido utilizado. Além disso, no documento *Rellação das Minas* identificado anteriormente regista-se a existência de gesso em Sezimbra (*na qual se fez hum grande forno, que ficou cheyo de gesso já queimado para delle se fazer o material em huma fabrica que para isso tinha feito, e erão três quintaes*), em Leiria e Alvaiázere. Por fim, em 1783, José António de Sá identifica a existência de jazidas de gesso em Tapéus (Soure), Lagarteira, Porto de Mós, Montes Claros, entre outros não especificados (Sá 1783, 21, 24).

A transação da maior parte dos pigmentos usados em pintura não implicaria o transporte de grandes quantidades de material. Pelo contrário, o gesso e o bolo usados em preparações aplicadas em grandes superfícies, como é o caso dos retábulos em talha, envolveriam sempre o transporte de grandes volumes de carga. Se, a título de exemplo, considerarmos uma preparação com 0,5 cm de espessura por metro quadrado, isto equivale a um volume de 5000 cm<sup>3</sup> de preparação seca, o que corresponderia a um volume de preparação líquida de entre 7,5 a 10 litros, aproximadamente (Plahter 2010). Deste modo, para aparelhar um retábulo de grandes dimensões poderiam ser necessárias algumas centenas de quilogramas de gesso e de bolo. Efetivamente, alguns registos alfandegários de Lisboa e do Porto datados do último quartel do século XVIII evidenciam a importação de grandes quantidades de gesso, bolo e ainda almagre, provenientes sobretudo da Holanda, como aliás acontecia com a maior parte dos pigmentos, por se tratar de um país que constituiu um dos maiores distribuidores de material de pintura durante alguns séculos (Cruz 2013). No livro *Arte e Dicionário do Comércio e Economia Portuguesa*, de Bernardo Bacellar (1784), resumem-se as importações e exportações registadas em Portugal entre 1776 e 1777. Logo no prólogo se esclarece que os portugueses importam desnecessariamente produtos que poderiam explorar, nomeadamente almagre, existente em Soure, nos Açores e no Brasil (Bacellar 1784, 45), e gesso, existente em Coimbra, Soure e perto de Lisboa (Bacellar 1784, 122-123).

Isto sugere que para a produção das obras tanto se poderiam usar materiais de origem nacional como estrangeira, mesmo quando os materiais nacionais eram conhecidos por ter boa qualidade, como seria o caso das terras e dos bolos (Cruz 2013).



No que respeita às ligas metálicas, segundo diversas fontes históricas, até ao séc. XVIII as folhas de ouro eram produzidas através de moedas e não de ouro nativo (Le Gac et al. 2009).

As análises feitas por Guerra (2008) a um conjunto de moedas e lingotes fornecidos pela Associação Portuguesa de Numismática, cunhadas de 1139 a 1865, e de amostras de ouro provenientes da Índia e da América do Sul fornecidas pela mesma Associação e pela Biblioteca Nacional em Paris, evidenciam a existência de 3 grupos químicos (com base nos elementos traço característicos) correspondentes a 3 períodos precisos: o primeiro corresponde às duas primeiras dinastias do Reino de Portugal; o segundo ao início dos Descobrimentos; o terceiro à exploração do ouro do Brasil:

- Primeiro período: Entre 1139 e 1211 o ouro provém da reciclagem de moedas emitidas pelas dinastias islâmicas anteriormente instaladas no território que viria a constituir o reino de Portugal. As semelhanças entre este ouro e o que viria a ser cunhado entre 1483 e 1521 são explicadas pela chegada dos portugueses à costa Oeste Africana onde se localizavam as minas antigamente exploradas pelos Almorávidas e os Almóadas, entretanto expulsos da Península Ibérica.

- Segundo período: Entre 1521 e 1523 dá-se uma crise em S. Jorge da Mina, no Golfo da Guiné (atual Gana), que causou o decréscimo da exportação de ouro. A partir desse momento a moeda em Portugal parece ter resultado de uma mistura de ouro colombiano com ouro da costa Leste africana. Este último, explorado até 1638, pode dever a sua circulação a reciclagem. Este mesmo tipo de ouro circulou no Brasil antes da descoberta do ouro em Minas Gerais. O ouro que no mesmo período veio da Índia, Peru, México e Antilhas não parece ter afetado a economia portuguesa.

- Terceiro período: Depois da descoberta do ouro em Minas Gerais, que se dá na viragem do século XVII para o século XVIII, todo o ouro cunhado pela última dinastia real portuguesa tem características semelhantes às do ouro dessa região.

A legislação Portuguesa sempre dotou a Casa da Moeda de Lisboa de um papel relativamente centralizador no recebimento de remessas de ouro. Os livros de Manifestos existem desde 1711 mas só a partir de 1720 se organiza sistematicamente o registo de remessas vindas do Brasil, pertencentes tanto ao Estado como aos agentes privados, em livros escritos por escrivães que viajam nos navios das frotas. Esse registo terminou em 1807, quando o ouro deixou de ser uma fonte de receitas fiscais para o orçamento do Estado Português, situação relacionada com o esgotamento das minas mas a que não foi alheia a transferência da Corte para o Brasil no ano seguinte (Sousa 2008).

#### **2.2.3.4. A prática artística:**

Nos tratados de arte distinguem-se os materiais e técnicas a aplicar nas áreas de ouro bruido e de ouro mate, sobretudo com base na camada de bolo e aglutinantes usados para fixar o ouro. As formas de aplicação descritas nos tratados são, de uma maneira geral, semelhantes. Ao longo do tempo não parece, por isso, ter havido alterações significativas na arte de dourar, registando-se, no entanto, algumas variações no que respeita à natureza dos aglutinantes e possíveis aditivos orgânicos ou inorgânicos. Os materiais são definidos nestas obras segundo o que se crê permitir o melhor desempenho para a função desejada. Tal como notado por Alves (1989), Le Gac (2009) e Cardoso (2010), nos documentos históricos relevantes sobre as técnicas de douramento encontram-se sobretudo adjetivos em expressões como: “bem feito”, “com os melhores materiais que houver”, “com o ouro mais subido e brilhante”.

Os tratados de arte debruçam-se fundamentalmente sobre a pintura. Na ausência de informação detalhada sobre escultura e a talha, considera-se que as técnicas usadas no douramento de pintura sobre madeira seriam comuns às das obras entalhadas no mesmo suporte, tomando como referência o capítulo dedicado à escultura incluído no tratado de pintura do espanhol Francisco Pacheco, publicado em 1649.

##### **2.2.3.4.1. As colas:**

As colas usadas em douramento eram constituídas principalmente por colagénio e extraídas de retalhos de peles que poderiam ter sido ou não sujeitas a um processo de curtimenta. A pele curtida era designada por pele de luva ou pele branca, para o que se usava sulfato duplo de alumínio e potássio (alúmen), designado nas fontes históricas por *pedra hume*. No manuscrito de Bolonha, datado do século XV, identifica-se uma cola preparada através de retalhos de pergaminho ou de pele branca curtida (Merrifield 1849, 408, 502).

Também no século XV Cennino Cennini refere uma cola feita de retalhos de pele e tendões de cabra, fervidos em água clara até que a água fosse reduzida a menos de metade do volume inicial, para depois ser vertida em recipientes até arrefecer. Depois de gelificada deveria ser cortada e posta a secar em local arejado e afastado da luz (Cennini 1960, 67-70).

No século XVII, o português Filipe Nunes recomenda o uso de cola de retalhos de pele de luvas (Nunes 1615, 55 v.), o que pressupõe que a pele teria sido curtida, tal como já observado por Le Gac (2009). O mesmo é recomendado por Francisco Pacheco (2001, 499) que aconselha a adição de uma pequena parte de gesso à cola usada na encolagem (*giscola*) para fazer aderir mais facilmente a preparação subsequente (505).

Esta cola deveria ser preparada pelos artistas, uma vez que em contratos e folhas de pagamento do período barroco se dá conta frequentemente da compra de retalhos de pele de luva (Cardoso 2006; 2010; 2013).

O livro *Arte de fazer a colla forte* (Monceau 1799), cuja primeira edição data de 1771, sugere que no século XVIII essa prática se mantinha inalterada, podendo ser utilizadas

colas de pergaminho ou colas de pele curtida com alúmen, sendo que esta última seria mais cara e teria menor poder adesivo. Depois de demolhadas, as peles eram cozidas, evitando levantar fervura (Monceau 1799, 23-27). Depois de repousar para precipitar impurezas a cola era vertida em tabuleiros, cortada em placas, após arrefecimento e formação da gelatina, e posta a secar em redes, ao abrigo do sol e da humidade (Monceau 1799, 33-46). Os pintores usariam a cola de pelica, que os próprios preparariam a partir de retalhos mas sem deixar secar (Monceau 1799, 6). A cola era deixada ao lume até reduzir o volume de água para metade e coada com um pano. A cola de pergaminho seria feita da mesma maneira mas seria mais forte do que a de pelica. Os douradores usariam as duas (Monceau 1799, 65).

À medida que as camadas de preparação de sobrepunham, a concentração de cola na suspensão deveria ser reduzida. Por um lado, as forças de tensão exercidas pelo suporte eram absorvidas pelas camadas inferiores, diminuindo em direção à superfície. Por outro, a cola menos forte era necessária para facilitar o processo de brunimento, processo esse que seria dificultado se uma camada se apresentasse demasiado rígida devido à maior concentração de cola (Pacheco 2001, 507).

Na compilação *Prendas da Adolescência*, de José Lopes Almada, datada de 1749, recomenda-se que a gelatina resultante da fervura de pele de luva fosse usada da seguinte forma: a de cima para a camada de bolo (mais purificada e com menor poder adesivo) e a de baixo para o gesso (menos purificada e com maior poder adesivo) (Sandu 2014).

A preparação da cola implicava a adição de dentes de alho, com propriedades adesivas e desinfetantes (Nunes 1615, 68). O uso do alho (*alhada*) é ainda referido em *Prendas da Adolescência* e em alguns contratos consultados por Alves (1989, 202) e Cardoso (2010, 241, 248, 290-291). O alho tem propriedades adstringentes que melhoram a aderência da cola (Sandu et al. 2014). O seu efeito desinfetante (conservante) e plasticizante (redução da retração na secagem) nas formulações de cola proteica foi observado através de ensaios efetuados por Cardoso (2010).

#### **2.2.3.4.2. O gesso:**

A preparação branca divide-se habitualmente numa primeira sequência de camadas do chamado gesso grosso (ou comum) e numa sequência mais superficial do chamado gesso fino (ou mate). Para as preparações brancas, no manuscrito de Bolonha (Merrifield 1849, 594) e no tratado de Cennino Cennini (Cennini 1960) recomenda-se o uso de gesso grosso e gesso fino aglutinados em cola animal. No manuscrito de Bolonha ensina-se a preparar gesso fino através da imersão de gesso grosso em água, que deveria ser mexido 3 a 4 vezes por dia, removido o excesso de água após 5 dias, moído e posto a secar (Merrifield 1849, 490-492). Também Cennini descreve o mesmo processo mas propõe um tempo de permanência em água mais prolongado. Este procedimento é descrito pela maioria dos autores de forma muito semelhante até ao século XVIII e sugere que o gesso grosso corresponderá à forma anidra e que o gesso fino será o resultado da hidratação continuada de gesso grosso, de modo a dar origem a uma superfície mais fina. A estrutura dupla de gesso grosso e gesso fino constituiria a técnica de preparação mais frequentemente usada no Sul da Europa.

Nesses documentos, e tal como notado no trabalho de mestrado (Barata, 2008) e detalhadamente desenvolvido por Isabel Pombo Cardoso (Cardoso 2010, 370-371), não existem informações sobre a forma de obter gesso grosso, descrevendo-se apenas o processo de hidratação que deveria ser conduzido ao longo de vários dias para obtenção do gesso fino. Em relação ao gesso grosso refere-se apenas a necessidade de peneirar (Pacheco 2001, 506). Em folhas de pagamento consultadas por Cardoso faz-se referência à aquisição dos dois tipos de gesso já preparados, sendo o gesso fino um material em geral cerca de duas vezes mais caro comparativamente com o gesso grosso (Cardoso 2010, 322, 356-357), o que continua a verificar-se no século XIX (Cohen 1880, 181). Estes dados sugerem que o gesso diidratado tanto poderia ser preparado pelo pintor como adquirido já preparado. A agitação em água, que evitava o endurecimento da pasta, era provavelmente útil também para a eliminação de impurezas, como partículas de carbono resultantes da combustão de lenha durante o processo de calcinação, que vinham à superfície, e daí a necessidade de mudar a água regularmente (Cardoso 2010, 363).

De acordo com a documentação coeva, o número de estratos aconselhado era variável, atingindo-se um número ideal de cinco para cada camada de gesso grosso e gesso mate, num total ideal de dez estratos de preparação branca (Alves 1989, 202), e deixando-se secar cada estrato antes da aplicação do seguinte (Sandu et al. 2014).

No norte da Europa seriam mais frequentes as preparações à base de carbonato de cálcio. No livro *Recueil des essais des merveilles de la peinture*, escrito por Lebrun em 1635, aconselha-se o uso de sete camadas de carbonato de cálcio aglutinando em cola de pergaminho forte (Merrifield 1849, 836).

Testes experimentais sugerem que as preparações de gesso são mais fáceis de brunir por terem menor dureza e resistirem mais eficazmente ao *stress* interno provocado por flutuações de humidade. A opção pelo uso do gesso em Portugal residirá nestas propriedades, ainda que se trate de um material aparentemente não abundante no nosso país (Cardoso 2013).

#### **2.2.3.4.3. O bolo:**

Nos tratados de arte, de entre todos os materiais usados em douramento o bolo é aquele que de que se extrai menos informação. A omissão quanto ao seu modo de preparação sugere que seria comprado em bolos e simplesmente misturado com cola, sem necessidade de executar qualquer operação prévia de moagem ou refinação. O significado da designação *arménio* é, como anteriormente referido, esclarecido através das publicações de história natural. Numa dessas publicações pode ler-se que o bolo português, assim como o de Espanha, teria uma cor vermelha mais intensa devido a um maior teor em ferro comparativamente com o verdadeiro bolo da Arménia, que seria mais claro e alaranjado (Hill 1751, 188-189).

O bolo era aglutinado em cola animal e aplicado sobre as superfícies destinadas a receberem ouro brunido, por ter uma granulometria suficientemente fina para permitir obter uma superfície refletora. É de salientar, no entanto, algumas referências a bolos de diferentes qualidades como é exemplo a recomendação de Nunes sobre o uso de bolo

comum para os primeiros estratos e de bolo fino para os estratos mais superficiais (Nunes 1615, 68).

De acordo com as fontes documentais portuguesas, o número de estratos numa camada de bolo variava de entre três a cinco (Alves 1989, 202).

Numa receita anónima do século XVII consultada por Natália Ferreira Alves no âmbito do projeto POLICROMIA (2002), refere-se uma mistura de bolo arménio moído com gesso mate (sulfato de cálcio diidratado) e lápis de chumbo (grafite), aglutinado em cola animal e destinado às zonas de ouro brunido. Pacheco refere também a possibilidade de adicionar grafite para facilitar o brunimento, embora esclareça que esse procedimento não seria comum em Castela (2001, 507). A grafite é um mineral constituído por carbono puro, de estrutura hexagonal, que se apresenta em massas escamosas ou granulares e de baixa dureza (1-2), o que explica a sugestão da adição deste mineral como forma de facilitar o brunimento. No passado era designada por *lápiz de chumbo* ou *plumbago*, por se pensar que teria chumbo na sua composição (Moura e Velho 2012, 241).

Pacheco recomenda o uso de cola mais diluída do que a usada no gesso e ainda mais fraca no Verão para aglutinar o bolo (2001, 507). Em *Prendas da Adolescência* (1749) Almada recomenda também a utilização de uma cola mais fraca para a camada de bolo em virtude de as partículas (de argila) mostrarem já capacidade de se unirem entre si e ainda para facilitar o brunimento (Cardoso 2010, 376).

Tal como notado por Le Gac (2009, 257-258), os autores ibéricos recomendam o uso de misturas mais simples enquanto os restantes propõem misturas mais complexas, não só no que respeita aos minerais mas também aos aditivos orgânicos. Lebrun propõe diferentes formulações para as áreas de ouro brunido que, além do bolo arménio e da cola animal, podem incluir sanguínea, gesso, pigmentos e alúmen, entre os materiais inorgânicos, e clara de ovo, alho, aloé, açúcar, sabão e uma pequena quantidade de sebo como materiais orgânicos (Merrifield 1849, 834).

Nas zonas em que não seria feito o brunimento do ouro, em vez de bolo seria frequente a aplicação de uma mistura de pigmentos e cargas cálcio, que não proporcionaria uma superfície tão lisa e, por isso, não implicaria tanta precisão na aplicação da folha metálica, o que permitiria abreviar o processo. No tratado de Francisco Pacheco é aconselhada uma mistura de pigmentos terra e de chumbo, aglutinada em óleo de linhaça, indicada para substituir a camada de bolo nas zonas de ouro mate (2001, 509).

#### **2.2.3.4.4. O ouro:**

O ouro era geralmente aplicado com cola animal diluída (o chamado “douramento a água”) para que fosse possível o brunimento, efetuado com uma pedra dura polida ou com um dente de animal carnívoro, tal como era já recomendado por Cennino Cennini no século XV (Cennini 1960, 82), de modo a tirar-se partido de toda a capacidade refletora da folha metálica. O brunimento era executado sobre folha metálica aplicada na superfície da camada de bolo arménio após a secagem da cola (Nunes 1615, 68).

Nas áreas em que seria aplicado o chamado ouro mate (não brunido) a aderência da folha metálica seria feita com um mordente à base de óleo secativo, fervido com uma mistura pigmentos com propriedades secantes, nomeadamente de chumbo, para que fosse acelerado o processo de polimerização (Nunes 1615, 59; Pacheco 2001, 836-838).

O ouro deveria ser *subido*, isto é, de elevado grau de pureza, oscilando entre 20 e 24 quilates (Alves 2003).

#### **2.2.4. Os estudos laboratoriais:**

Numa revisão das técnicas analíticas aplicadas ao estudo dos materiais de douramento, Sandu et al. (2011) refere que em muitos dos estudos os autores focam-se sobretudo em aspetos de ordem histórica, religiosa, tipológica e técnica, baseados em tratados e outros documentos, não existindo ainda publicações em número suficiente com informação científica baseada na análise instrumental. Em 49 trabalhos consultados sobre obras ou conjuntos europeus com informação sobre técnicas de douramento, os métodos analíticos mais habituais são: microscopia ótica de reflexão com luz polarizada (PLM), microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectrometria de raios X dispersiva de energia (SEM-EDS), Fluorescência de raios X (XRF) e Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Num número de trabalhos reduzido recorreu-se a Espectroscopia Raman, Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), diferentes técnicas analíticas acopladas a fonte de plasma induzido (ICP), Emissão de raios X induzida por partículas (PIXE), Análise por feixe de iões (IBA) e diferentes técnicas analíticas com recurso a radiação de sincrotrão (SR).

##### **2.2.4.1. As colas:**

Sobre os aglutinantes usados no douramento de obras em talha existem muito poucos resultados analíticos.

Em alguns dos estudos a análise dos aglutinantes não foi simplesmente abordada, presumindo-se o seu uso com base em evidências históricas e na observação da técnica de douramento (brunido ou mate) utilizada.

Noutros casos essa identificação pode ser dificultada por intervenções posteriores ao original que envolveram a contaminação das preparações, nomeadamente com óleos, como sucedeu no caso do retábulo mor da Sé Velha de Coimbra. Ainda assim, através de cortes estratigráficos observados por SEM, em que era visível uma camada filmogénea sobre o suporte, e após testes com tinções efetuados sobre as mesmas amostras observadas por PLM, foi possível identificar o uso de cola proteica impregnada no suporte, usada na camada de encolagem. Por FTIR, em algumas camadas de gesso e bolo foi identificada cola proteica (Le Gac 2009, 73, 231; Le Gac et al. 2013).

A cola proteica foi identificada ainda nas camadas de gesso e bolo de dois complexos de talha pertencentes, respetivamente, a uma igreja de Lisboa e a outra de Santarém, analisada através de testes com tinções fluorescentes, FTIR e MALDI-TOF-MS (Sandu et al. 2012).

A camada de encolagem tem sido detetada mais frequentemente em estudos de pintura sobre madeira, através de imagens de SEM. Nestes estudos a cola proteica usada como aglutinante das preparações brancas é identificada fundamentalmente por FTIR (Serrão e Antunes 2013).

Sobre a natureza das colas, Le Gac preparou alguns provetes com pele curtida com alúmen e com pele de pergaminho para averiguar se os elementos existentes na sua composição seriam detetados através da análise química. Por EDS verificou que nos provetes preparados com cola de pergaminho não se detetam elementos característicos de sais. Pelo contrário, nos provetes preparados com a chamada pele de luva (curtida) identificam-se Al, S, K (alúmen) e ainda Na e Cl, que se relacionou com o cloreto de sódio usado para conservar a pele antes da curtimenta (Le Gac 2009, 227-228).

No contexto do presente estudo foram executados vários ensaios, alargando-se as experiências a outros aglutinantes, com o objetivo de verificar eventuais interferências nos resultados na análise química e mineralógica. Os resultados serão apresentados no capítulo 5.

No que respeita ao uso do alho, identificou-se apenas um estudo baseado em ensaios sobre alho fresco e envelhecido artificialmente, analisados por GC-MS, com vista à constituição de uma base de dados para comparação com estudos de amostras de douramento. Os dados foram comparados com os resultados da análise de uma série de amostras recolhidas de dezasseis pinturas italianas, datadas de entre os séculos XIII e XVII, usando a mesma técnica analítica. A presença de alho foi detetada em cinco dessas dezasseis pinturas (Bonaduce et al. 2006).

#### **2.2.4.2. O gesso:**

No retábulo mor da Sé velha de Coimbra, Le Gac (2009) deteta por EDS na camada de gesso vestígios de aluminossilicatos na forma de impurezas de (Al e Si) e ainda de P que atribui à presença de negro de osso (Le Gac 2009, 238). Por XRD deteta anidrite e gesso diidratado mas nunca o hemiídrato. As duas formas coexistem nas duas camadas de gesso grosso e de gesso fino (Le Gac 2009, 239-240).

Nas 21 obras analisadas por Cardoso (2010) identificou-se por SEM a estrutura dupla de gesso grosso e gesso fino em quase todas as amostras. Por Raman e PLM identificou-se sulfato de cálcio anidro como constituinte da camada de gesso grosso e sulfato de cálcio diidratado como constituinte da camada de gesso fino. Na camada de gesso fino identificaram-se, em alguns casos, vestígios de anidrite, provavelmente devido ao processo de recuperação da água de cristalização não ter sido completamente concluído. Constituem exceções as amostras recolhidas de um retábulo de Tibães em que foi usado carbonato de cálcio em substituição da camada de gesso grosso (Cardoso 2013). No entanto, o facto de não serem indicadas as condições de aquisição e de se identificarem, por EDS, apenas S e Ca, não permite usar estes dados para uma comparação mais aprofundada com os resultados obtidos no contexto do presente estudo. Cardoso relaciona ainda o gesso grosso com gesso de pior qualidade por ser mais barato. No entanto, é possível que esta diferença estivesse relacionada com o custo envolvido no processamento do gesso fino (que envolvia mais tempo e mão de obra) e com a

possibilidade de se eliminarem algumas impurezas durante os banhos para recuperação da água de cristalização.

Através de ensaios de calcinação e reidratação efetuados pela mesma autora e posterior comparação das partículas observadas por SEM com as das amostras recolhidas das obras estudadas, propõe-se que o gesso grosso seria constituído por anidrite com proporções variáveis de hemi e diidrato, por razões relacionadas com a dificuldade de manter constante a temperatura dos fornos (Cardoso 2010, 322), e que o gesso fino resultaria da hidratação de gesso grosso ao longo de vários dias, acompanhado por agitação mecânica e mudanças de água frequentes (Cardoso 2010, 268).

Bidarra et al. (2010) deteta igualmente vestígios de silicatos nas preparações de gesso dos retábulos mores (barrocos) de São Francisco, São Bento da Vitória e Santa Clara, todos localizados no Porto.

No órgão de Santa Cruz de Coimbra (datado do séc. XV-XVI mas várias vezes intervencionado entre os séculos XVII e XIX), além do gesso e da anidrite também se detetam por XRD e FTIR impurezas de quartzo e calcite (Carvalho et al. 2008).

Em algumas obras de talha tem sido detetado sulfato de estrôncio (celestite) por EDS, através da identificação de partículas maioritariamente constituídas por Sr e S (Sandu et al. 2012; Barata et al. 2012). Coroado et al. (2013) desenvolve este aspeto a propósito da observação da mesma ocorrência numa série de pinturas sobre madeira produzidas entre o final do século XV e o final do século XVI, provenientes de várias regiões de Portugal. Atribui a presença deste mineral, que é comum no contexto geológico de gesseiras portuguesas e espanholas, a substituições atómicas isomórficas de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  na estrutura cristalina do gesso, na sequência de processos de lixiviação seguida de precipitação de minerais com produtos de solubilidade mais baixos e de maior densidade, como é o caso da celestite. Através de análises efetuadas por XRD e XRF sobre provetes preparados com amostras de gesso recolhidas de Soure e de Coimbra, conclui que os processos de refinação para obtenção do gesso fino deveriam conduzir à redução da concentração das partículas deste mineral, mas que a sua eliminação completa seria pouco provável.

#### **2.2.3.4.3. O bolo:**

Os resultados analíticos publicados até ao momento para a camada de bolo baseiam-se em análises obtidas fundamentalmente por SEM-EDS e referem-se a compostos de Al, Si, e Fe, relacionados com argilas finas ou misturas de argilas e óxidos de ferro. Por vezes identificam-se as camadas de bolo como sendo constituídas por “caulino e ocre” ou designam-se simplesmente por “camada de ocre”, como se fossem sinónimos ou pudessem ser usados para o mesmo fim.

Desconhece-se se esta aparente variedade de soluções se relaciona com a possibilidade de, efetivamente, terem sido utilizados diferentes materiais na camada de bolo ou com dificuldades na aquisição e interpretação de resultados analíticos, acentuadas pela reduzida quantidade de amostra habitualmente disponível.



No retábulo mor da Sé Velha de Coimbra (Le Gac 2009) as camadas de bolo das áreas de ouro brunido da estrutura retabular subdivide-se em dois estratos: um inferior, mais claro, e outro superior, mais escuro. Le Gac associa esta diferenciação a bolos de diferentes qualidades, sendo que o superior deveria corresponder ao bolo fino designado por Nunes (1615), de melhor qualidade e, por isso, provavelmente mais rico em material argiloso (Le Gac 2009, 267). Identifica o bolo com argilas finas em que por vezes é detetado Ti e Mg, associando o Ti à utilização de alúmen na preparação da cola, ainda que colocando algumas reservas a esta interpretação. Identifica ainda a presença de um pigmento negro à base de C que pode ser associado à grafite (Le Gac 2009, 268). Nos resultados de XRD identifica goethite “ou ocre”, que relaciona com a presença de argilas, e ainda gesso. No caso deste último, no entanto, recusa a sua participação na composição da camada de bolo, associando-o a uma contaminação da camada inferior de preparação branca. Recorda, no entanto, a receita anónima publicada por Alves (2002) referida anteriormente em que se recomenda a mistura de gesso fino e bolo (Le Gac 2009, 269). Considera, por fim, que esta camada deveria ser objeto de um estudo mais aprofundado recorrendo-se a técnicas analíticas que permitissem esclarecer a composição desta camada e eventuais variações segundo o efeito pretendido. Não exclui a possibilidade de existirem já no período barroco argilas finas em pasta, prontas a aplicar (*assiêtes a dorer*) mas que neste estudo não se aprofundaram (Le Gac 2009, 605). Nas áreas de ouro mate a camada vermelha subjacente ao ouro é constituída por silicatos, óxidos metálicos, negro de osso e carbonato de cálcio, aglutinados em óleo ou emulsão de cola e óleo (Le Gac 2009, vol. II, 315).

Cardoso identifica o bolo como sendo uma argila fina. Em todas as análises de EDS recolhidas das camadas de bolo identificam-se Si, Al, Fe, K, Ca e Mg. (2010, 223-237). Relaciona estes elementos com uma mistura de aluminossilicatos com “impurezas de ferro” (Cardoso, 2010, 374). É possível, no entanto, considerar a possibilidade destes resultados corresponderem a uma argila vermelha, podendo o ferro integrar a estrutura cristalina dos minerais argilosos ou estar presente na forma de óxido.

No estudo do órgão da igreja de Santa Cruz de Coimbra, Carvalho et al. (2008) baseia-se em Bigelow (1991) para identificar a camada de bolo como sendo uma mistura de cola animal, caulino e óxidos de ferro. Por EDS, além de Si, Al e Fe, deteta-se Mn e Mg. Associa-se a presença de Ti ao “caulino” e o Fe à cor vermelha. As análises de XRD e FTIR permitiram detetar a presença de caulinite, hematite e quartzo. Aparentemente estes resultados poderiam igualmente corresponder simplesmente à utilização de uma argila vermelha.

Sandu et al. (2010) usa as expressões “pigmentos terra” e “bolo” como sinónimo na identificação dos resultados analíticos de retábulos provenientes de Santarém, Cascais e Almada. Num artigo mais recente (2012) em que a mesma autora compara os resultados obtidos para uma obra de Santarém e outra de Lisboa, são usadas as expressões “camada de ocre” ou “bolo” para designar a mesma camada, embora se associe corretamente a deteção de Al, Si, Fe, e muitas vezes Ti à composição de minerais argilosos.

Uma vez que os dados sobre as camadas de bolo analisadas em estudos portugueses são escassos, recorreu-se a algumas publicações respeitantes a obras de outros países europeus em que foram identificados bolos ou pigmentos terra usados em pintura. Apenas

num estudo de origem espanhola foram caracterizados especificamente bolos usados em douramento de talha.

Estes trabalhos são geralmente publicados no contexto de ensaios com recurso a técnicas analíticas não frequentemente usadas em estudos artísticos, como as que envolvem a radiação de sincrotrão. Esclarecem-se as vantagens destas técnicas sobretudo em relação à possibilidade que oferecem de observar a distribuição elementar à escala micrométrica em sequências de múltiplas camadas de composição diferente, como é o caso da SR-XRF, e de detetar fases cristalinas em baixa concentração por SR-XRD que não são identificáveis através das técnicas convencionais. Os resultados são normalmente obtidos em modo de transmissão (Herrera et al. 2008).

Hradil et al. (2002) compara amostras de preparações coloridas constituídas por bolo e pigmentos terra recolhidas de exemplares de pintura barroca europeia com pigmentos terra atuais de origem francesa, italiana e alemã previamente analisados por EDS e XRD. As amostras das obras foram pulverizadas (raspadas) para análise por SR-XRF e SR-XDR. Nos difratogramas obtidos o fundo é acentuado e a identificação de fases é limitada. Concluem que os bolos barrocos são maioritariamente caulíníticos, podendo-se detetar também ilite e esmectite em alguns casos. A celadonite foi detetada em alguns bolos esverdeados. No que respeita aos resultados da análise química, identificam-se sobretudo Al, Si, Fe, K, Ti, Ca e Mg, como considera ser típico dos ocres vermelhos usados em pintura barroca, constituídos essencialmente por minerais argilosos e óxidos de ferro.

O mesmo autor refere-se novamente aos ocres e bolos usados na pintura europeia num artigo publicado em 2003. Caracteriza as preparações vermelhas alaranjadas como sendo provavelmente constituídas à base de ocres argilosos que, por vezes, podem ser o resultado de misturas de materiais com diferentes origens em que a caulinite é usada como extensor. Refere que alguns autores sugerem que desde tempos pré-históricos a caulinite branca seria usada como extensor da hematite. Os bolos identificados são tipicamente caulíníticos, contendo quartzo, caulinite bem ordenada, mica e óxidos de ferro. A goethite e a hematite influenciam a cor mas o tom final pode resultar ainda de uma mistura de carbonato de cálcio, pigmentos de chumbo ou hematite grosseira. Na análise elementar, a correlação negativa entre K e Ti é considerada importante na medida em que pode estar relacionada com a origem geológica dos minerais, como indicadores de diferentes intensidades de meteorização. O Ti está geralmente presente na forma de anatase. A aparência heterogénea das micas e a forma angular do quartzo podem indicar moagem previamente à aplicação. Pode ainda detetar-se gesso usado como aditivo e misturado com os pigmentos terra.

Ainda a respeito da análise de pigmentos terra e bolo arménio usado em pintura europeia, Grygar et al. (2003) identifica como fases maioritárias comuns o quartzo e a caulinite, à semelhança do que se considera ser típico de vermelhos à base de hematite de origem variada. Além destes minerais identifica-se ainda a presença de minerais argilosos como ilite e esmectite, outros silicatos como feldspato potássico, óxidos como hematite, goethite e anatase e ainda calcite. Mais uma vez o K e o Ti são identificados como elementos chave para a caracterização de alguns bolos. O K surge em variedades amarelas e vermelhas e o Ti apenas em variedades vermelhas. Não foram detetados gesso e dolomite que se diz serem típicos dos bolos italianos.

A partir da leitura dos resultados fornecidos pelos artigos de Hradil et al. e Grygar et al., e embora, por um lado, se saiba que o bolo foi usado como pigmento e, por outro, os resultados da análise química e mineralógica possam relacionar-se com os componentes habituais de argilas vermelhas, não parece haver uma clara distinção entre o conceito de bolo e de pigmento terra quanto à sua composição.

Helwig (2007, 60) esclarece que os minerais argilosos podem participar na composição dos pigmentos terra. As argilas são, no entanto, os componentes acessórios, assim como o quartzo, a gibsita e a calcite. Mas embora os óxidos de ferro constituam os componentes maioritários na maior parte dos casos, ascendendo a 90% nos pigmentos mais puros (como os de Espanha e Golfo Pérsico), há análises em que a concentração de óxido de ferro representa apenas 10% a 20% da composição. As terras vermelhas francesas e italianas usadas em pintura (e exploradas localmente) têm um teor de ferro entre 20% e 50%. O ocre francês contém quartzo e cerca de 20% de goethite. A terra amarela de Verona, resultante da meteorização de pirite e marcassite, contém cerca de 48% de óxido de ferro com mistura de quartzo, calcite, e mica. As terras de siena são geralmente mais ricas em óxido de ferro do que os ocre.

Um estudo mais recente sobre a talha da catedral de Tortosa, na Catalunha (Salvado et al. 2014), fornece dados mais específicos sobre a composição dos bolos usados no douramento de retábulos datados de 1671 a 1775, intervalo de tempo que corresponde ao mesmo período em que foram produzidas as obras em estudo no contexto do trabalho que agora se apresenta. Os bolos de Tortosa compõem-se principalmente de ilite, com concentrações variáveis de caulinite, hematite e goethite, além de outros minerais acessórios cuja proporção varia segundo a data de produção. Entre esses bolos conta-se um de tom violeta que, com base em documentos históricos, é relacionado com um material obtido numa exploração local. Os investigadores, no entanto, desconhecem o local exato de onde seria recolhido.

No estudo técnico de um par de cadeiras francesas do século XVIII, entalhadas e douradas, pertencente ao museu John Paul Getty, em Los Angeles, designa-se por bolo a preparação avermelhada aplicada sob douramento que corresponde a uma argila vermelha constituída fundamentalmente por Al, Si, Fe, K, Mg e traços de Ti. Nesta camada identificam-se também partículas de óxidos de Fe e de grafite que se relacionam com aditivos (Chao et. al. 2014).

Com base na referência de Hill (1751, 188-189) à cor mais intensamente vermelha do bolo português e à identificação de Estremoz por Henriques (1726, 210) e Mendes da Costa (1757, 20) como local de proveniência de bolo de boa qualidade, colocou-se a hipótese de estas referências poderem corresponder à chamada terra rossa, um solo residual resultante da meteorização de rochas carbonatadas como é o caso do mármore existente no anticlinal de Estremoz. Com base em estudos publicados por Cunha et al (2011) e Martins et al. (2013), que incluem resultados da análise mineralógica de amostras de terra rossa recolhidas dos concelhos de Estremoz, Borba e Vila Viçosa, verificou-se que estes materiais são constituídos essencialmente por quartzo e elevada percentagem de hematite e goethite, responsáveis pela cor vermelha. Os minerais argilosos predominantes são a caulinite e a ilite. Ao contrário do que se esperava não foi detetada calcite. Esta referência é apresentada apenas a título de curiosidade, não se pretendendo estabelecer qualquer relação entre os materiais usados nas camadas de bolo e depósitos portugueses

específicos, para o que seria necessário um estudo sistemático dos depósitos possíveis que não se justifica antes da reunião de um conjunto de resultados sobre as camadas de bolo aplicadas em talha portuguesa em número e qualidade suficiente.

#### **2.2.3.4.4. O ouro:**

Para a análise do ouro com vista à caracterização detalhada das ligas e, sempre que possível, à identificação da possível proveniência, é necessário combinar um grande número de técnicas analíticas que permitam identificar a "impressão digital" do ouro. Os métodos de análise isotópica envolvem a recolha de amostra e podem ser usados em estudos de proveniência de minerais ou centros de produção mas têm sido mais frequentemente usados em lingotes e moedas. No entanto, e uma vez que apenas os ratios isotópicos do Pb (elemento comumente presente a concentrações muito reduzidas em objetos produzidos com ouro nativo) ou Os (encontrado em certas formações geoquímicas) são úteis para a definição da "impressão digital", a análise elementar é considerada preferível, sobretudo quando se trata de objetos de pequena dimensão ou revestimentos de folha metálica. Recomenda-se o uso de análise elementar não destrutiva que permita maior limite de deteção e resolução espacial, como PIXE e SR-XRF (Guerra 2008; 2014). No estudo de folhas de ouro usadas em obras de talha portuguesas as técnicas mais usadas têm sido as que usam radiação X (SEM-EDS, XRF e mais recentemente PIXE) (Sandu et. al. 2011). A mais acessível na maioria dos laboratórios é a SEM-EDS, que permite analisar um grande número de micro amostras mas oferece como obstáculo o baixo limite de deteção que não permite detetar os elementos traço, informação crucial para a caracterização das técnicas de fabrico e proveniência. O acesso às técnicas PIXE e SR-XRF é mais limitado.

Segundo o estudo comparativo da autoria de Serk-Dewaid e outros, em Portugal o ouro é o metal mais utilizado e tem uma pureza de 23 a 24 quilates (2002). Esses valores são confirmados por todos os estudos que se seguiram e publicados por Le Gac, Bidarra e Sandu com base em análise por SEM-EDS.

Nas três obras eruditas da cidade do Porto estudadas por Bidarra et al (2009; 2010) as ligas identificadas têm 22 a 23 quilates e são constituídas por Au, Ag e Cu. A proporção de Ag é a mais variável. A quantificação foi feita com base na média de três espectros pontuais recolhidos de amostras preparadas em corte.

O ouro usado no retábulo mor da Sé Velha de Coimbra é de 23,5 quilates nas áreas de ouro bruido, descendo para 22 quilates nas áreas de ouro mate correspondentes aos bordados de aplicação (Le Gac et al. 2009). Este estudo foi o único em que foi usado PIXE e SR-XRF além de SEM-EDS e OM mas os dados obtidos através das duas primeiras técnicas não foram conclusivos.

O número de obras analisadas ainda não é suficiente para se associar um ouro de menor qualidade a áreas de ouro mate, embora alguns estudos sobre escultura pareçam sugerir essa distinção (Seruya 2002).

Relativamente aos adesivos usados para fixar a folha metálica, presume-se que os mesmos correspondam aos utilizados na preparação da camada de bolo, consoante a técnica de douramento escolhida. A sua identificação não é frequente por necessitar de

métodos de análise que não são facilmente acessíveis, por um lado e, por outro, por se detetar frequentemente a contaminação das superfícies com substâncias adesivas usadas em intervenções de restauro, como ceras, o que dificulta a tarefa de distinguir os materiais originais daqueles que foram usados nessas intervenções.

### **2.3. RESUMO DO CAPÍTULO 2. E CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES:**

No que respeita às camadas de preparação branca e à qualidade das ligas metálicas, os resultados analíticos publicados sugerem que as técnicas e os materiais usados no douramento de obras em talha portuguesa seguem, de uma maneira geral, as recomendações dos documentos históricos relacionados com a prática artística desenvolvida no Sul da Europa. Mesmo no caso do retábulo da Sé Velha de Coimbra, cujos trabalhos foram dirigidos por artistas flamengos, manteve-se o uso da estrutura dupla de gesso grosso e gesso fino. Isto sugere que a organização laboral corporativa terá contribuído para a manutenção e uniformização das técnicas e materiais usados ao longo do tempo. Devido ao facto de a técnica de ouro mate ser menos frequente, ainda não é possível saber se as áreas de ouro mate e ouro brunido se destingem sempre no que respeita à composição das preparações, às substâncias adesivas utilizadas e à qualidade das ligas metálicas.

Os ensaios efetuados com preparações de gesso no âmbito de alguns trabalhos publicados têm contribuído para estabelecer uma relação entre o que se sabe atualmente sobre as suas propriedades químicas e mineralógicas e o seu desempenho tecnológico como material de preparação em obras de talha. O cruzamento dos dados históricos com o conhecimento das propriedades das diferentes fases cristalinas que se formam à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, juntamente com a reprodução do processo durante os ensaios efetuados, permitiram esclarecer que para a camada de gesso grosso terá sido quase sempre usada anidrite e para a camada de gesso fino a forma diidratada. Nas duas camadas, no entanto, é esperável detetar partículas de ambas as fases. Embora tenham sido detetadas impurezas em alguns estudos, nomeadamente de silicatos, não parece ter sido frequente o uso de aditivos, pelo menos nas preparações usadas em áreas de ouro brunido, que constitui a técnica de douramento mais frequente.

Subsistem, no entanto, alguns aspetos menos desenvolvidos. No que respeita à proveniência geológica do gesso não se sabe ainda se seria predominante o uso de material nacional ou importado. Principalmente através de evidências históricas, parece ser provável que ao longo do tempo tenham sido usados simultaneamente gessos nacionais e estrangeiros. Para averiguar este aspeto seria necessário desenvolver um estudo sistemático dos depósitos prováveis em busca de eventuais pistas diferenciadoras.

Em relação à matéria-prima usada na produção dos aglutinantes, associa-se tradicionalmente o uso de cola proteica preparada com pele curtida (com alúmen) e alho à técnica de ouro brunido, que deveria ser usada em todos os estratos preparatórios e também na fixação do ouro. A escassez de dados analíticos parece estar fundamentalmente relacionada com a dificuldade em detetar estas substâncias através das técnicas mais acessíveis na maioria dos laboratórios. Por EDS, a deteção de Al e K pode relacionar-se com alúmen mas também com impurezas de silicatos que são

frequentes nos gessos e que constituem os componentes principais dos aluminossilicatos que se espera serem os componentes principais do bolo.

No que respeita às ligas metálicas, os resultados analíticos apontam para o uso de ouro com elevado grau de pureza, o que sugere mais uma vez uma coincidência com as exigências contratuais. Os obstáculos colocados à identificação da sua composição (para além dos elementos maioritários Au, Ag e Cu) e da sua proveniência, especialmente face a camadas de espessura tão reduzida como as das folhas usadas em douramento, foram já detalhadamente esclarecidos por Guerra et al. Os estudos desenvolvidos por esta autora, no entanto, permitiram perceber como varia a proveniência do ouro, de uma forma geral, desde a fundação do reino de Portugal, no século XII, até à segunda metade do século XIX.

Em relação ao bolo, a documentação histórica sobre a prática artística é praticamente omissa em relação à sua origem e composição. Apenas em publicações de história natural é encontrada informação relevante sobre este material. Os bolos seriam então argilas medicinais cujas variedades vermelhas seriam usadas também em douramento. *Arménio* seria a designação usada para indicar o material de melhor qualidade, com origem em publicações que remontam à Antiguidade Clássica.

Com base no conhecimento atual sobre a composição química e mineralógica das argilas e a influência destes parâmetros nas suas propriedades tecnológicas, teoricamente poderão considerar-se como mais adequadas para a função de bolo as argilas vermelhas predominantemente caulínicas ou caulínico-iliticas que permitem a obtenção de suspensões mais estáveis e passíveis de constituir camadas finas, compactas, resistentes à humidade e ainda à abrasão exercida durante o polimento. Resta, no entanto, verificar em que medida um material com essas características coincide ou não com o que seria utilizado nas camadas de bolo. Os escassos estudos portugueses que incluem informação laboratorial sobre esta camada fornecem dados inconclusivos, não se chegando a perceber se a camada de bolo é efetivamente constituída unicamente por material argiloso ou por uma mistura de vários componentes com origem diferente. Ao nível europeu, o conhecimento baseado em resultados analíticos sobre as características e uso deste material também é reduzido.

Aparentemente esta escassez de resultados relaciona-se com três razões fundamentais:

- a) Existem algumas ideias pré-concebidas baseadas provavelmente na interpretação de fontes históricas em que se propõe a mistura de diferentes materiais para a preparação da camada de bolo;
- b) As camadas de bolo têm espessura muito reduzida, o que constitui um obstáculo à sua análise;
- c) Os estudos não se debruçam especificamente sobre o bolo e, na ausência de dados analíticos para comparação, não se desenvolve a interpretação dos resultados.

Face ao exposto, e embora se pretenda também comparar os resultados da análise das camadas de gesso e ouro com os dados laboratoriais publicados até ao momento, o principal objetivo do estudo que agora se apresenta consiste na caracterização da camada

de bolo. Pretende-se averiguar se a argila é ou não o seu componente essencial e se as suas propriedades químicas e mineralógicas correspondem ao esperado em relação ao seu desempenho tecnológico. Por outro lado, importa averiguar se os aditivos, que por vezes são propostos nas fontes históricas, como o gesso e a grafite, eram ou não comumente utilizados.

### **3. OBJETIVOS E METODOLOGIA**

#### **3.1. AS QUESTÕES EM ABERTO:**

Tal como demonstrado nos dois primeiros capítulos, os dados reunidos sobre os materiais e técnicas da talha dourada portuguesa são ainda insuficientes para que possa ser feito o seu estudo sistemático de forma a compreender qual a relação entre as obras e o contexto social, económico e cultural em que surgem as encomendas e ainda entre os resultados analíticos e as recomendações constantes dos documentos históricos. A origem das obras estudadas até ao momento é variada, pelo que não é possível caracterizar eventuais variações regionais. Além disso, os estudos debruçam-se frequentemente apenas sobre uma das camadas. Esta fragmentação contribui para o desequilíbrio acentuado no que respeita a quantidade e qualidade da informação disponível sobre os diferentes materiais usados num trabalho de douramento.

Uma vez que a informação histórica e laboratorial disponível é praticamente omissa no que respeita à camada de bolo, o principal objetivo de estudo constituiu a identificação da sua composição química e mineral.

Em seguida sistematizam-se as principais questões levantadas na sequência da revisão bibliográfica e que podem subdividir-se em aspetos que se relacionam com: o contexto histórico e social em que foram produzidas as obras; a relação entre os materiais e técnicas e a qualidade artística das obras; a caracterização de cada um dos materiais usados nas camadas de preparação branca, bolo e ouro; a relação entre os materiais e as técnicas de douramento brunido e mate.

#### **O contexto histórico e social:**

1. Aparentemente o sistema corporativo terá contribuído para a uniformização das práticas de produção de talha dourada em termos de técnicas e materiais e sua manutenção ao longo do tempo. Essa uniformização observa-se em todas as áreas geográficas?

#### **Os materiais, as técnicas e a qualidade artística:**

2. Existe uma relação entre a qualidade artística de uma obra e os materiais usados na sua execução? Nas áreas rurais eram usados materiais locais ou os mesmos adquiridos nos principais centros de produção onde estavam sediadas as corporações e se encontravam os melhores artistas? Seriam preparados da mesma maneira?

#### **A caracterização dos materiais e das técnicas:**

3. Os aglutinantes, de uma maneira geral, podem ou não influenciar os dados analíticos?



4. A cola proteica era habitualmente extraída de pele curtida? Quais as possibilidades de identificá-la através da análise química?
5. No que respeita à preparação branca, em Portugal usou-se o gesso em todos os centros de produção, seguindo-se a chamada tradição mediterrânica? A anidrite e o sulfato de cálcio diidratado foram sempre usados, respetivamente, na aplicação das camadas de gesso grosso e gesso fino?
6. Que tipo de impurezas se detetam nas camadas de gesso? Terá existido a prática de misturar intencionalmente algum aditivo?
7. O bolo é uma argila? A sua composição química e mineralógica corresponde ao teoricamente esperado no que respeita à influência das propriedades químicas e mineralógicas no seu comportamento tecnológico?
8. Poderiam ser misturados aditivos como o gesso e a grafite na camada de bolo?
9. O ouro tinha sempre um elevado grau de pureza?

#### **A diferenciação entre ouro mate e ouro brunido:**

10. As áreas de ouro mate eram sempre diferenciadas através da substituição do bolo por misturas de pigmentos? Essas misturas eram sempre aglutinadas em óleos secativos?
11. Havia diferenciação entre a qualidade das ligas em função da técnica de douramento brunido e mate?

Para além do conjunto de questões que se acaba de identificar subsistem outras relacionadas com a proveniência geológica dos materiais usados nas preparações de gesso e de bolo que não é possível esclarecer através dos dados históricos e laboratoriais disponíveis. Para o seu esclarecimento considera-se que só após a reunião de um conjunto de dados analíticos representativo da prática artística de uma região poderá proceder-se à identificação dos depósitos prováveis e ao seu estudo sistemático, com vista à identificação dos aspetos que poderiam vir a constituir as pistas essenciais para essa contextualização geológica. Esse estudo não integra os objetivos do presente trabalho.

## **3.2. METODOLOGIA DE TRABALHO**

### **3.2.1. Proveniência das obras selecionadas para estudo:**

Com o objetivo de responder à questão número 1 escolheu-se a diocese do Porto como área geográfica a estudar, uma vez que a sua capital constituiu um dos mais importantes centros de produção de talha durante o período barroco. Selecionaram-se obras executadas em cada uma das décadas compreendidas entre 1675 e 1775. Face à inexistência de dados sobre obras de produção popular do mesmo período, e com o objetivo de esclarecer a questão número 2, selecionaram-se dois conjuntos de obras com características artísticas marcadamente distintas. O primeiro, de produção erudita, é constituído por dezassete obras pertencentes a igrejas da cidade do Porto; o segundo, de pendor popular, é constituído por dezasseis obras provenientes de igrejas e capelas de menor importância localizadas em áreas rurais da periferia da diocese. Pretendeu-se

averiguar em que medida pode ser relacionado o nível de qualidade técnica no entalhe do suporte, usado como parâmetro diferenciador da qualidade artística de uma obra deste tipo, com os materiais e as técnicas aplicadas no seu douramento. Por essa razão, nas áreas rurais evitaram-se as grandes obras conventuais, a que se associava a presença de religiosos com um maior nível cultural e recursos económicos mais avultados, o que permitia a contratação de artistas destacados dos centros artísticos urbanos mais importantes onde se desenvolviam os modelos mais modernos. As obras rurais foram, então, seleccionadas de entre as mais modestas, que se encontram em edifícios de menor importância, localizadas em freguesias com menor poder económico (Lameira e Serrão 2004), em que se misturam frequentemente elementos de diferentes estilos, com formas por vezes desproporcionadas e de qualidade artística marcadamente diferente (Smith 1963, 119-121; Lameira e Serrão 2005). A razão da escolha desta área do país prende-se ainda com o facto de estarem disponíveis documentos sobre as obras executadas na cidade do Porto, o que permite, na sua maioria, datá-las e identificar os seus autores (Brandão 1984-1987; Alves, 1989). Nas áreas rurais a datação apoiada em estudos prévios foi limitada a apenas três obras: Santa Maria de Sobretâmega, São Nicolau e São Martinho de Soalhães, em Marco de Canaveses (Rodrigues 2001). A datação das restantes baseou-se na observação dos seus elementos decorativos e na comparação com os diferentes modelos estilísticos, considerando a resistência à inovação que geralmente se observa nos meios rurais, o que fez subsistir modelos ancestrais durante mais tempo (Lameira e Serrão 2005).

### **3.2.2. Tipos de obras seleccionadas:**

De entre os vários tipos de obra de talha disponíveis deu-se preferência ao retábulo, por ser aquele que se encontra em todos os edifícios religiosos. Nas áreas rurais o retábulo constitui muitas vezes a única obra existente em algumas das igrejas e capelas. No Porto deu-se preferência aos retábulos-mores sempre que as suas datações correspondiam a diferentes décadas no intervalo de tempo estabelecido. Em ambos os conjuntos também se seleccionaram painéis em alto-relevo enquadrados em espaldares de cadeirais, ou painéis de revestimento parietal, para se preencherem algumas lacunas nos períodos temporais ou por motivos relacionados com a sua importância artística. No Porto são eles os painéis do cadeiral da capela de São Vicente da Sé Catedral, das paredes da capela-mor da igreja de Matosinhos, das paredes da capela-mor da igreja de Miragaia e do cadeiral do coro alto do Mosteiro de São Bento da Vitória; na envolvente rural, os painéis das paredes da capela-mor da igreja de Santa Maria do Douro e das paredes da nave da igreja de São Martinho de Soalhães. Estes painéis evidenciam o uso das mesmas técnicas aplicadas nos retábulos pelo que se considerou adequada a sua inclusão nos conjuntos.

### **3.2.3. Critérios de seleção das obras e respetiva amostragem:**

Como forma de garantir que a amostragem seria feita em áreas que poderiam ser comparadas entre si, as obras foram seleccionadas de entre aquelas que apresentavam, por um lado, o menor número ou mesmo inexistência de sinais de intervenções posteriores ao original e, por outro, áreas de destacamento que facilitassem a recolha de amostras após observação cuidada e sistemática das respetivas superfícies douradas.

Tentou-se evitar as áreas de mais fácil acesso, mais provavelmente contaminadas pelo uso (manipulação e limpeza), embora nas obras de maiores dimensões essa possibilidade fosse limitada pela altura das escadas existentes no interior de algumas estruturas retabulares, ou do andaime ou escada que foi possível instalar em cada local. Não foram também considerados os sacrários por constituírem, muitas vezes, peças autónomas que podem não ser contemporâneas do retábulo onde estão inseridos. Os sacrários podiam ser substituídos ou mandados fazer pelos visitantes e, muitas vezes, eram mesmo objeto de encomenda específica (Lameira e Serrão 2005).

Foram recolhidas 122 amostras das 17 obras da cidade do Porto e 126 amostras das 16 obras rurais. Cada amostra tinha entre 1 e 3 mm<sup>2</sup> de área. A sequência numérica da série de amostras recolhida nas obras do Porto foi precedida da letra E (erudito) e a sequência da série rural com a letra P (popular). De entre as 17 obras do Porto, 8 apresentam simultaneamente áreas de ouro brunido e ouro mate. No conjunto de obras rurais apenas 2 apresentam áreas de ouro mate e pertencem à mesma capela (Nossa Senhora do Bom Despacho, em Ancede). Numa delas (retábulo lateral) distinguem-se áreas de ouro brunido e de ouro mate; na segunda (retábulo mor) apenas foi usada a técnica de ouro mate. O menor número de obras em que se identificam as duas técnicas deve-se ao facto de a técnica de ouro mate ser bastante menos frequente, pelo que se considerou representativo o conjunto selecionado.

### **3.2.4. Plano de trabalho laboratorial**

#### **3.2.4.1. Análise das amostras recolhidas das obras:**

O estudo comparativo efetuado através da caracterização sistemática das camadas de preparação, bolo e ligas metálicas com vista à resolução das questões anteriormente enunciadas, e mais diretamente das questões 3 a 11, seguiu as etapas que em seguida se identificam:

- a) Observação das superfícies das amostras com microscópio ótico para observação das diferenças entre as áreas de ouro mate e de ouro brunido e seleção da porção de amostra a separar para a preparação dos cortes em resina;
- b) Preparação de cortes em resina para observação por PLM e caracterização da sequência estratigráfica das camadas de preparação branca, bolo e ouro em cada uma das amostras;
- c) Caracterização por SEM da forma e tamanho das partículas das camadas de gesso e de bolo e registo da respetiva espessura através dos cortes estratigráficos numa seleção de 64 cortes (uma média de 2 por retábulo) representativa das áreas de douramento brunido e mate utilizadas em cada obra. A seleção dos cortes baseou-se na observação prévia por PLM de todo o universo de amostras recolhidas. Nas tabelas 1 e 2 identificam-se as amostras eruditas e populares selecionadas. As amostras de ouro mate estão marcadas a azul:

**Tabela 1 – Lista das amostras eruditas estudadas.**

<b>Amostra</b>	<b>Obra</b>	<b>Igreja/ local</b>	<b>Data/ período talha</b>	<b>Autoria</b>	<b>Data douramento</b>	<b>Autoria</b>	<b>Ponto de recolha</b>
<b>E1 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Sé Catedral Porto	1727-29	Miguel Francisco Silva; Luís Pereira Costa	1729-31		Coluna interna lado Epístola
<b>E4 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Sé Catedral Porto	1727-29	Miguel Francisco Silva; Luís Pereira Costa	1729-31		Atlante lado Epístola
<b>E6 – ouro mate</b>	Retábulo mor	Sé Catedral Porto	1727-29	Miguel Francisco Silva; Luís Pereira Costa	1729-31		Sacrário
<b>E13 – ouro brunido</b>	Painel cadeiral	Capela S. Vicente/Sé catedral Porto	Final séc. XVII				Branco toalha <i>Última Ceia</i>
<b>E14 – ouro brunido</b>	Painel cadeiral	Capela S. Vicente/Sé catedral Porto	Final séc. XVII				Castanho bota pastor <i>Aparição do Anjo aos Pastores</i>
<b>E19 – ouro brunido</b>	Painéis capela-mor	Igreja Bom Jesus Matosinhos	1726-27	Luís Pereira Costa; Ambrósio Coelho	1731-33	Bento Sousa; Caetano Sousa Coutinho; João Lopes Maia; José Lopes	Vermelho bota painel <i>Flagelação</i>
<b>E20 – ouro brunido</b>	Painéis capela-mor	Igreja Bom Jesus Matosinhos	1726-27	Luís Pereira Costa; Ambrósio Coelho	1731-33	Bento Sousa; Caetano Sousa Coutinho; João Lopes Maia; José Lopes	Vermelho túnica painel <i>Flagelação</i>
<b>E28 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Bom Jesus Matosinhos	1726-27	Luís Pereira Costa; Ambrósio Coelho	1731-33	Bento Sousa; Caetano Sousa Coutinho; João Lopes Maia; José Lopes	Boca da tribuna

Amostra	Obra	Igreja/ local	Data/ período talha	Autoria	Data douramento	Autoria	Ponto de recolha
<b>E29 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Bom Jesus Matosinhos	1726-27	Luís Pereira Costa; Ambrósio Coelho	1731-33	Bento Sousa; Caetano Sousa Coutinho; João Lopes Maia; José Lopes	Fundo da tribuna
<b>E34 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral N <sup>a</sup> Sra. do Carmo	Igreja Sta. Clara/Porto	Início séc. XVIII				Embasamento
<b>E35 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral N <sup>a</sup> Sra. do Carmo	Igreja Sta. Clara/Porto	Início séc. XVIII				Base da coluna esquerda
<b>E38 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Sta. Clara/Porto	1730	Miguel Francisco Silva	1747	Pedro Silva Lisboa; António José Pereira	Fundo da tribuna
<b>E39 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Carmo/Porto	1773	Francisco Pereira Campanhã	1776		Friso embasamento
<b>E41 – ouro mate</b>	Retábulo mor	Igreja Carmo/Porto	1773	Francisco Pereira Campanhã	1776		Anjo sob coluna lado Evangelho
<b>E46 – ouro brunido</b>	Cadeiral coro alto	Igreja S. Bento da Vitória/Porto	1717-20	Gabriel Rodrigues; Marceliano Araújo	1759-61		Friso painel
<b>E47 – ouro mate</b>	Cadeiral coro alto	Igreja S. Bento da Vitória/Porto	1717-20	Gabriel Rodrigues; Marceliano Araújo	1759-61		Anjo atlante
<b>E64 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. João da Foz/Porto	1734	Manuel Costa Andrade; Manuel Rocha; Miguel Francisco Silva			Plinto lado Epístola
<b>E67 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. João da Foz/Porto	1734	Manuel Costa Andrade; Manuel Rocha; Miguel Francisco Silva			Boca da tribuna
<b>E76 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral N <sup>a</sup> Sra. Graça	Igreja S. João da Foz/Porto	Final séc. XVII				Verde bota atlante
<b>E82 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral N <sup>a</sup> Sra. Graça	Igreja S. João da Foz/Porto	Final séc. XVII				Verde veste personagem feminina

<b>Amostra</b>	<b>Obra</b>	<b>Igreja/ local</b>	<b>Data/ período talha</b>	<b>Autoria</b>	<b>Data douramento</b>	<b>Autoria</b>	<b>Ponto de recolha</b>
<b>E84 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. Pedro Miragaia/Porto	1724 + 1754	António Gomes; Caetano Silva Pinto	1730	Francisco Barbosa Monteiro	Embasamento lado Evangelho
<b>E89 – ouro brunido</b>	Painéis capela-mor	Igreja S. Pedro Miragaia/Porto	1724 + 1754		1730	Francisco Barbosa Monteiro	Painel <i>Sarça Ardente</i>
<b>E90 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. Pedro Miragaia/Porto	1724 + 1754	António Gomes; Caetano Silva Pinto	1730	Francisco Barbosa Monteiro	Porta lado Epístola
<b>E102 – ouro mate</b>	Retábulo N <sup>a</sup> Sra. Purificação	Igreja S. Lourenço/Porto	1729-30	António Vital Rifarto; Francisco Correia; António Pereira	1733		Coluna interior direita
<b>E103 – ouro brunido</b>	Retábulo N <sup>a</sup> Sra. Purificação	Igreja S. Lourenço/Porto	1729-30	António Vital Rifarto; Francisco Correia; António Pereira	1733		Porta esquerda
<b>E109 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. Nicolau/Porto	1760	Frei Manuel de Jesus Maria; José Teixeira Guimarães	1765		Friso predela
<b>E110 – ouro mate</b>	Retábulo mor	Igreja S. Nicolau/Porto	1760	Frei Manuel de Jesus Maria; José Teixeira Guimarães	1765		Anjo plinto lado Evangelho
<b>E113 – ouro mate</b>	Retábulo mor	Igreja S. João Novo/Porto	1760-65		1775-76		Anjo predela
<b>E114 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. João Novo/Porto	1760-65		1775-76		Mísula lado Evangelho
<b>E115 – ouro mate</b>	Retábulo lateral Sra. da Rosa	Igreja S. Francisco/Porto	1743	Francisco Couto Azevedo; Manuel Costa Andrade			Embasamento lado direito
<b>E117 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral Sra. da Rosa	Igreja S. Francisco/Porto	1743	Francisco Couto Azevedo; Manuel Costa Andrade			Mísula esquerda
<b>E120 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral <i>Mártires Marrocos</i>	Igreja S. Francisco/Porto	1750-51	Manuel Pereira Costa Noronha			Fundo nicho S. Manuel
<b>E122 – ouro mate</b>	Retábulo lateral <i>Mártires Marrocos</i>	Igreja S. Francisco/Porto	1750-51	Manuel Pereira Costa Noronha			Embasamento lado esquerdo

**Tabela 2 – Lista das amostras populares estudadas.**

<b>Amostra</b>	<b>Obra</b>	<b>Igreja/ local</b>	<b>Data/ período talha</b>	<b>Data/ douramento</b>	<b>Ponto de recolha</b>
<b>P3 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral <i>Adoração Magos</i>	Capela N <sup>a</sup> Sra. Bom Despacho/Ancede	Segunda metade séc. XVIII		Braço S. José
<b>P12 – ouro mate</b>	Retábulo lateral <i>Adoração Magos</i>	Capela N <sup>a</sup> Sra. Bom Despacho/Ancede	Segunda metade séc. XVIII		Friso frontal
<b>P22 – ouro mate</b>	Retábulo mor	Capela N <sup>a</sup> Sra. Bom Despacho/Ancede	Segunda metade séc. XVIII		Friso Embasamento
<b>P28 – ouro mate</b>	Retábulo mor	Capela N <sup>a</sup> Sra. Bom Despacho/Ancede	Segunda metade séc. XVIII		Verde coluna lado Evangelho
<b>P33 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral <i>Sagrada Família</i>	Igreja Sta. Marinha do Zêzere	Segunda metade séc. XVIII		Coluna intema direita
<b>P39 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral <i>Sagrada Família</i>	Igreja Sta. Marinha do Zêzere	Segunda metade séc. XVIII		Azul predela
<b>P40 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. Miguel de Tresouras	Início séc. XVIII		Plinto lado Epístola
<b>P47 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. Miguel de Tresouras	Início séc. XVIII		Fundo da tribuna
<b>P70 – ouro brunido</b>	Painéis da Nave	Igreja S. Martinho de Soalhães	1733		Azul manto painel <i>Flagelação</i>
<b>P72 – ouro brunido</b>	Painéis da Nave	Igreja S. Martinho de Soalhães	1733		Veste apóstolo <i>Oração no Horto</i>
<b>P75 – ouro brunido</b>	Painéis da Nave	Igreja S. Martinho de Soalhães	1733		Friso da moldura
<b>P82 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral <i>Santas Mães</i>	Igreja S. Tomé de Covelas	Primeira metade séc. XVIII		Predela
<b>P83 – ouro brunido</b>	Retábulo lateral <i>Santas Mães</i>	Igreja S. Tomé de Covelas	Primeira metade séc. XVIII		Coluna intema direita
<b>P84 – ouro brunido</b>	Painéis capela-mor	Igreja Sta. Cruz do Douro	Primeira metade séc. XVIII		Friso painel <i>Calvário</i>
<b>P91 – ouro brunido</b>	Painéis capela-mor	Igreja Sta. Cruz do Douro	Primeira metade séc. XVIII		Rochas painel <i>Subida para o Calvário</i>
<b>P95 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Sta. Maria Sobretâmega	Entre 1703 e 1717		Plinto coluna externa lado Epístola
<b>P98 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Sta. Maria Sobretâmega	Entre 1703 e 1717		Vermelho flor misula S. José
<b>P100 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. Nicolau/Marco Canaveses	Entre 1703 e 1717		Plinto coluna interna lado Epístola
<b>P105 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja S. Nicolau/ Marco Canaveses	Entre 1703 e 1717		Sacrário
<b>P108 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Capela S. José/Sta. Maria do Douro	Primeira metade séc. XVIII		Coluna lado Evangelho

<b>Amostra</b>	<b>Obra</b>	<b>Igreja/ local</b>	<b>Data/ período talha</b>	<b>Data/ douramento</b>	<b>Ponto de recolha</b>
<b>P113 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Manhuncelos	Primeira metade séc. XVIII		Plinto lado Evangelho
<b>P115 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Manhuncelos	Primeira metade séc. XVIII		Mísula lado Epístola
<b>P116 – ouro brunido</b>	Retábulo colateral	Igreja Frende	Meados séc. XVIII		Flor plinto direito
<b>P122 – ouro brunido</b>	Retábulo colateral	Igreja Frende	Meados séc. XVIII		Coluna externa esquerda
<b>P123 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Sto. António/Campelo	Segunda metade séc. XVIII		Pilastra externa lado Evangelho
<b>P128 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Sto. António/Campelo	Segunda metade séc. XVIII		Fenix lado Evangelho
<b>P129 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Igreja Sta. Comba	Início séc. XVIII	1730	Mísula lado Evangelho
<b>P133 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Capela Sra. dos Remédios/Teixeira	Primeira metade séc. XVIII		Pilastra lado Evangelho
<b>P134 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Capela Sra. dos Remédios/Teixeira	Primeira metade séc. XVIII		Anjo lado Evangelho
<b>P137 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Capela S. Miguel/Anquião	Início séc. XVIII		Predela lado Evangelho
<b>P140 – ouro brunido</b>	Retábulo mor	Capela S. Miguel/Anquião	Início séc. XVIII		Predela lado Epístola

- d) Análise química das camadas de gesso, bolo e ouro dos 64 cortes selecionados por SEM-EDS. Recolheu-se um espectro de área representativo de cada camada de gesso e de bolo. A análise das folhas metálicas baseou-se na média de três espectros de ponto;
- e) Análise mineralógica por XRD efetuada diretamente sobre a base em gesso de 32 amostras representativas dos dois conjuntos (porções remanescentes não englobadas em resina);
- f) Uma vez que através das técnicas convencionais disponíveis não foi possível caracterizar a composição mineralógica da camada de bolo, recorreu-se à SR-XRD, em modo de reflexão, sobre uma seleção de 34 cortes em resina representativos dos dois conjuntos de obras, selecionados de entre os 64 cortes previamente analisados por SEM-EDS. A análise foi feita exclusivamente sobre a camada de bolo, por constituir o principal objetivo do trabalho e devido ao reduzido tempo de feixe disponível;
- g) Análise por  $\mu$ FTIR das camadas de gesso e bolo de uma seleção de 20 amostras representativas das diferentes técnicas de douramento utilizadas (porções remanescentes não englobadas em resina) com o principal objetivo de caracterizar os aglutinantes. A interpretação dos espectros de FTIR no que respeita aos



componentes minerais foi ainda confrontada com os dados obtidos previamente por XRD e SR-XRD.

- h) Análise mineralógica por  $\mu$ XRD das camadas de gesso e de bolo de uma amostra representativa do conjunto de obras eruditas (E114) em que foi possível fazer a separação das camadas. Pretendeu-se comparar os resultados com os anteriormente obtidos por XRD (gesso) e SR-XRD (bolo). Esta técnica só esteve disponível após a conclusão do estudo laboratorial, razão pela qual não chegou a ser testada num maior número de amostras;

No capítulo **4. Técnicas Analíticas e Procedimento Experimental**, será discutida detalhadamente a metodologia seguida no desenvolvimento do trabalho experimental.

#### **3.2.4.2. Ensaios:**

Paralelamente à caracterização técnica e material sistemática das amostras recolhidas das obras foram feitos ensaios com materiais usados em preparações para douramento com o objetivo de esclarecer algumas questões levantadas durante a interpretação dos resultados analíticos.

- a) Elaboraram-se provetes para avaliar a possibilidade de se distinguir vários estratos de uma mesma camada de gesso ou bolo através de uma imagem de SEM.
- b) Analisaram-se padrões com certificado de composição para avaliação das margens de erro associadas aos resultados de EDS obtidos para as amostras das obras.
- c) Com o objetivo de averiguar a representatividade dos espectros de EDS uniárea recolhidos das camadas de gesso e de bolo, compararam-se os resultados com análises multiárea efetuadas em algumas amostras.
- d) Foi feita a análise química (EDS) e mineralógica (XRD) de duas amostras de gesso branco de elevado grau de pureza, provenientes de Leiria e de Óbidos, e fornecidos pelo Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) de São Mamede de Infesta. Pretendeu-se obter um conjunto de dados comparáveis com os obtidos para a preparação branca das obras com vista à identificação de eventuais impurezas ou aditivos (questão 6).
- e) Foi feita a análise química e mineralógica de quatro amostras de argila de origem e composição conhecidas existentes no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Através das amostras de argilas pretendeu-se responder a um conjunto de questões mais alargado e que se prendem, por um lado, com as lacunas existentes em relação à natureza e propriedades tecnológicas do bolo (questões 7, 8 e 10) e, por outro, com questões gerais relacionadas com a influência dos aglutinantes nos resultados da análise química e mineralógica (questão 3) ou especificamente relacionadas com a cola curtida com alúmen (questão 4).  
As argilas selecionadas têm características marcadamente distintas no que concerne aos minerais argilosos dominantes: argila caulinítica de Alvarães (ALV) de cor amarela; argila caulinítico-ilitica de Taveiro (TAV), de cor vermelha; argila vermelha de Bustos (BUS), essencialmente ilitica, como proporções variáveis de

caulinite e esmectite; argila verde de Chaves (CH), esmectítica, com concentração de ilite ligeiramente superior à de caulinite. As referências foram analisadas através das mesmas técnicas analíticas usadas nas amostras das obras. Usou-se ainda a XRD convencional e a XRF (que não puderam ser usadas nas amostras das obras devido ao reduzido tamanho das mesmas) para comparação com os dados de EDS e SR-XRD.

As referências foram aglutinadas em cola animal e aplicadas sobre tábua previamente encolada e engessada com o objetivo de avaliar o seu desempenho para a função de bolo.

Com base nestas referências prepararam-se ainda provetes com diferentes aglutinantes (cola de coelho, cola de cartilagens, cola de pele curtida com alúmen, óleo de linhaça prensado a frio, óleo de linhaça cozido e mordentes à base de óleo de linhaça e secantes) para avaliar a possibilidade de interferência da composição dos aglutinantes nos resultados da análise química e mineralógica (EDS e XRD).

No capítulo **5. Caracterização química e mineralógica de materiais usados em preparações para douramento** será discutida detalhadamente a metodologia desenvolvida e os resultados obtidos.

Uma vez reunidos todos os resultados analíticos das amostras das obras em estudo, que serão discutidos no capítulo **6. Caracterização química e mineralógica dos materiais usados no douramento das obras em estudo** foram avaliadas as semelhanças e diferenças, do ponto de vista material e técnico, entre as camadas de gesso, bolo e ouro das obras dos dois conjuntos em estudo. A sua interpretação foi apoiada na informação recolhida durante os ensaios e os resultados foram comparados com os de estudos publicados e com as informações recolhidas das fontes documentais revistas no capítulo **2. Enquadramento**. Os resultados de EDS relativos às camadas de bolo foram ainda objeto de análise estatística simples e multivariada com o objetivo de identificar as principais diferenças e semelhanças entre os dois conjuntos de obras.

O plano de trabalho laboratorial descrito foi condicionado pela reduzida quantidade de amostra que é possível recolher das superfícies douradas e que dificulta particularmente a caracterização química e mineralógica da camada de bolo. A técnica disponível para análise elementar sistemática (EDS) é semiquantitativa e pode envolver margens de erro acentuadas. Para a análise mineralógica foi possível recorrer a SR-XRD. Porém, devido a condições operacionais que serão descritas no capítulo **4.**, o intervalo de ângulos dos difratogramas obtidos é inferior ao habitual, o que pode ter impossibilitado a deteção de algumas fases cristalinas. Face a estas condições ponderou-se a utilização de outras técnicas analíticas. A identificação dessas técnicas bem como das razões que justificaram a sua não inclusão neste trabalho serão descritas em seguida.

### **3.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS NÃO UTILIZADAS NA ANÁLISE DAS AMOSTRAS EM ESTUDO. JUSTIFICAÇÃO**

#### **Microscopia eletrónica com espectrometria de raios X dispersiva de comprimentos de onda, ou microsonda eletrónica (WDS):**

A WDS é uma técnica de microanálise que, tal como a EDS, usa os raios-X característicos gerados a partir de uma amostra bombardeada por um feixe de eletrões para identificar os seus elementos constituintes. Ambas as técnicas geram um espectro em que os picos correspondem a linhas características dos diferentes elementos. A WDS oferece a vantagem de permitir com muito maior facilidade a quantificação absoluta através do uso de fatores de correção de matriz com base em padrões. O limite de deteção e a resolução espectral são também maiores em relação ao EDS, o que permite a deteção de elementos vestigiais (Newbury e Ritchie 2011). Fizeram-se alguns testes desenvolvidos pela Eng<sup>a</sup> Fernanda Guimarães, no Laboratório Nacional de Energia e Geologia de São Mamede de Infesta. Para que a análise fosse possível seria necessário obter amostras com todas as faces paralelas e a superfície completamente polida. Ao contrário da EDS, as propriedades de focagem da WDS são tão estritamente definidas que é necessário o posicionamento preciso de uma amostra, uma vez que desvios do ponto de focagem ideal de alguns micrómetros ao longo do eixo ótico e de dezenas de micrómetros lateralmente podem conduzir a uma diminuição significativa da intensidade dos raios X (Newbury e Ritchie 2013). Sucede que a topografia da superfície das amostras em estudo constituiria sempre um obstáculo à obtenção de bons resultados. As camadas de preparação têm baixa densidade, são constituídas por partículas de dimensão variada, necessariamente com espaços vazios, além de terem sido afetadas pela variação de humidade ao longo do tempo, o que acentua a sua porosidade e o seu carácter friável.

Considerando ainda o facto de a análise ser pontual, o que envolveria o dispêndio de muito tempo para a análise sistemática dos 64 cortes seleccionados, a sua utilização só seria justificada se a qualidade dos resultados se revelasse superior ao que foi possível obter por EDS, o que não se verificou.

#### **Análise por ativação neutrónica (NAA):**

A NAA é uma técnica de análise elementar que se baseia na identificação da medida de radiação gama específica emitida pelos radionuclídeos obtidos por reação nuclear. Usam-se neutrões para a irradiação e fotões gama para a espectrometria. A NAA é escolhida para a análise global de materiais de composição química e mineralógica complexa. Identifica a maior parte dos elementos até concentrações de  $10^{-12}$  g sem que a técnica de base tenha que ser modificada. A intensidade é proporcional à quantidade do isótopo na amostra. Para a análise absoluta é necessário um padrão analisado nas mesmas condições (Joron e Raimbault 2014).

As vantagens desta técnica residem na ausência de necessidade de qualquer tipo de preparação de amostra, sensibilidade ao nível dos microgramas, ausência de fundo, supressão do risco de contaminação e de separação química. Permite ainda analisar um grande número de amostras em simultâneo e quantificar um grande número de elementos,

mesmo daqueles que nos meios naturais apresentam forte covariância. Tem sido usada na prospeção geoquímica com o principal objetivo de estudar correlações entre elementos, como são exemplos as terras raras, com vista à identificação da origem e formação das estruturas geológicas (Joron e Rimbault 2014).

Em estudos de bens patrimoniais tem sido usada na caracterização de materiais arqueológicos, nomeadamente de objetos cerâmicos, com vista à identificação da sua proveniência geológica e ao desenvolvimento do conhecimento das técnicas e dos circuitos comerciais existentes em períodos pré-históricos através da identificação dos elementos traço característicos (Bala et al. 1990; Byrne 1993; Bala e Gunneweg 2007; Greenberg et al 2011).

Com o objetivo de averiguar a possibilidade de analisar as camadas de bolo através desta técnica, foi entregue à Doutora Isabel Prudêncio uma dezena de amostras não englobadas em resina, de entre as de maior dimensão disponíveis. Considerou-se que, tendo em conta a sua reduzida dimensão, seria improvável a possibilidade de se extrair a quantidade mínima requerida de 50 mg. Para acentuar esta dificuldade verificou-se que as tentativas de separação mecânica das camadas envolviam muitas vezes a inutilização da amostra por desagregação.

Deve assinalar-se que, face ao exposto, foi sugerido pela Doutora Isabel Prudêncio a candidatura a tempo de feixe no centro de radiação de sincrotrão SOLEIL, através do projeto CHARISMA, o que veio a concretizar-se e possibilitou a análise mineralógica das camadas de bolo para comparação dos resultados com os dados da análise química obtidos por EDS.

### **Espectrometria de massa acoplada a plasma induzido (ICP-MS):**

Trata-se de um tipo de espectrometria de massa que possibilita a deteção de metais e não metais, desde o Li ao U, a concentrações tão baixas quanto 1 parte por  $10^{12}$  através da ionização de uma amostra com plasma induzido e utilizando um espectrómetro de massa para separar e quantificar os iões. É uma técnica rápida, precisa e de elevada sensibilidade. Pode ser usada através da dissolução de uma pequena quantidade de amostra, variável segundo o material a analisar, e de um padrão de que se conheça a composição/concentração. Tem sido usada na área das Geociências e também em estudos de objetos patrimoniais, sobretudo arqueológicos (Guerra 2008; Baron 2014).

O recurso a esta técnica foi equacionado depois de se verificar a impossibilidade de usar a NAA. No entanto verificou-se que a quantidade de amostra não era também neste caso suficiente para permitir a realização da análise, segundo as tabelas disponíveis nos laboratórios consultados. Além disso, o material dos contentores onde as amostras foram armazenadas (maioritariamente em *ependorfs*) aparentemente contamina as amostras.

### **Microscopia eletrónica de transmissão com espectrometria de raios X dispersiva de energias (TEM-EDS):**

A TEM-EDS é uma técnica de microscopia que se baseia na transmissão de um feixe de eletrões através de uma amostra ultrafina. As vantagens da análise por TEM-EDS comparativamente com SEM-EDS baseiam-se na possibilidade de obter imagens com ampliações muito superiores e de fornecer uma quantificação absoluta dos elementos detetados.

A TEM-EDS fornece informação sobre a morfologia, estrutura e composição química dos minerais e possibilita a deteção de fases menores pelas suas diferentes características eletro-óticas. As maiores limitações residem na representatividade das partículas dispersas para análise uma vez que apenas uma suspensão muito diluída pode ser examinada (Wilson 1987, 298-299).

Para a sua utilização ter-se-ia que começar por separar as diferentes camadas em cada amostra. Como referido anteriormente, a separação mecânica das camadas é difícil e envolve, muitas vezes, a desagregação da totalidade da amostra. Após a separação far-se-ia a suspensão numa solução para posterior deposição em grelhas de Cu com 3 mm de diâmetro e posterior deposição de filme de C (Gomes 1988, 223-225). Seria necessário desagregar a amostra ao máximo de forma a individualizar as partículas e tornar possível a transmissão do feixe e a visualização da imagem. De acordo com os procedimentos habitualmente seguidos no Departamento de Cerâmica da Universidade de Aveiro deveriam ser preparadas pelo menos duas grelhas por cada amostra a analisar. Considerando as 64 amostras selecionadas, e mesmo focando a análise exclusivamente sobre a camada de bolo, teria que ser preparado um número mínimo de 136 grelhas.

O tempo necessário para a preparação das amostras não se justificaria pelas seguintes razões: em termos práticos, e tendo em conta a dispersão de partículas que seria necessário obter para se efetuar a análise, não seria possível determinar até que ponto os resultados obtidos seriam representativos de cada camada face ao carácter heterogéneo da sua composição (minerais argilosos, outros silicatos e óxidos de ferro).

### **SR-XRD em modo de transmissão:**

A utilização de difração de raios X com radiação de sincrotrão para análise mineralógica de amostras de policromia recolhidas de objetos patrimoniais tem sido mais frequentemente realizada em modo de transmissão, sobre camadas finas obtidas através cortes em resina de camadas aglutinadas em óleos secativos (Herrera et al. 2008, 2009) ou então quando existe amostra em quantidade suficiente para difração de pós (Švarcová et al. 2011).

Uma vez que, não apenas a possibilidade de separar mecanicamente as camadas de bolo para difração de pós seria muito reduzida, como a quantidade de amostra para esse efeito seria sempre insuficiente, optou-se por usar os cortes estratigráficos para operar em modo de reflexão, embora se tenham verificado alguns inconvenientes relacionados nomeadamente com o facto de a resina limitar ou até impedir a deteção de algumas fases cristalinas, especialmente quando a espessura da amostra é muito reduzida. O modo de

transmissão permitiria um varrimento da amostra mais preciso e eficaz (Cotte et al. 2008). Sucede que, tal como será exposto no capítulo 4., a espessura de 20 a 30  $\mu\text{m}$  a que é necessário reduzir os cortes seria difícil de obter. Foi feita uma experiência com o corte E47 e verificou-se que facilmente se perderia a amostra antes de se conseguir atingir a espessura adequada.

No caso de se analisarem amostras aglutinadas a óleo esta opção seria a mais favorável. Neste estudo, a obtenção de camadas fina não é viável uma vez que a maior parte das amostras é constituída por preparações porosas, aglutinadas maioritariamente com colas proteicas e sujeitas a variações de humidade ao longo de séculos.

### **Micro espectroscopia de Raman ( $\mu\text{Raman}$ ):**

A Espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica vibracional baseada na interação de uma fonte de radiação monocromática com a matéria (geralmente radiação laser no intervalo do ultravioleta visível ou do infravermelho). É usada para observar os movimentos de vibração do átomos quimicamente ligados em estruturas moleculares, que variam segundo a sua massa e a força das ligações.

O surgimento da micro espectroscopia de Raman com radiação laser, com a possibilidade de selecionar diferentes frequências, tem favorecido a utilização desta técnica em estudos de bens patrimoniais, nomeadamente de pigmentos. Para a identificação dos minerais argilosos, no entanto, não tem sido explorada por apresentar diversas limitações (Chalmers et al. 2012). Na presença de misturas de minerais diferentes a distinção será difícil devido à largura das bandas. Além disso, a presença de óxidos de Fe, da resina usada para envolvimento dos cortes e dos próprios aglutinantes podem provocar efeitos de fluorescência, inviabilizando assim os resultados e levando à necessidade de recorrer à XRD (Burgio & Clark 2001, 1504; Kosarová et al. 2013).

Existem casos em que não existe solução para o efeito de fluorescência. Detetou-se esta ocorrência na análise de calcedónia e de silicatos do tipo zeólito, tendo-se concluído que o efeito não é um artefacto que possa superado através da alteração das condições experimentais (variação da frequência da radiação) mas sim uma ocorrência esperada na análise deste tipo de amostras. Exemplos de espectros Raman em que foram alteradas as condições experimentais mostram invariavelmente um espectro fraco e sempre sobreposto pelo fundo, o que parece ser típico em substâncias que tenham metais de transição na sua composição (Schrader 1995, 158-160).

## 4. TÉCNICAS ANALÍTICAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresentam-se as técnicas analíticas e o procedimento experimental utilizados neste trabalho.

Serão objeto de maior desenvolvimento a SEM-EDS a XRD e a SR-XRD, técnicas que permitiram a análise sistemática de um maior conjunto de amostras e a recolha dos resultados que constituem a base essencial da discussão apresentada no capítulo 6., com vista à resolução das questões identificadas no capítulo 3.

Sempre que considerado relevante, identificam-se também as limitações colocadas por alguns desses métodos sobretudo no que respeita à caracterização das camadas de bolo.

### 4.1. PLM:

Para uma primeira observação das amostras recolhidas das obras foi utilizado um microscópio binocular da marca Olympus, modelo BX41, com sistema ótico corrigido ao infinito, equipado com uma câmara fotográfica digital ProgRes CapturePro 2.7. As amostras foram observadas com luz refletida, em campo escuro, com filtros polarizadores cruzados e paralelos (PLM).

Começou-se por observar a superfície da frente (ouro) e do reverso (base de gesso) para avaliar a quantidade de amostra necessária para as várias técnicas analíticas.

Através da observação da superfície do ouro pretendeu-se ainda registar as diferenças entre as amostras de ouro mate e de ouro brunido. Embora a sujidade depositada e a degradação do douramento dificultasse por vezes essa observação, pôde verificar-se que a distinção é possível através da identificação de um filme brilhante entre a superfície da camada de bolo e a folha metálica de algumas das amostras de ouro mate (correspondente ao óleo secativo usado como mordente que não é absorvido pelo bolo) e de uma maior irregularidade registada na superfície da folha de ouro das mesmas amostras, por oposição ao que se observa nas amostras de ouro brunido, fixado com cola proteica, cuja superfície metálica é mais regular (figuras 7 e 8).

Parte de cada uma das amostras foi montada em resina acrílica (Tecnovit 4004) para observação dos cortes transversais, produzindo-se blocos paralelepípedicos com 1 a 0,5 cm<sup>3</sup> de volume (figura 9). As observações efetuadas por PLM foram registadas fotograficamente a uma ampliação de 100 x.

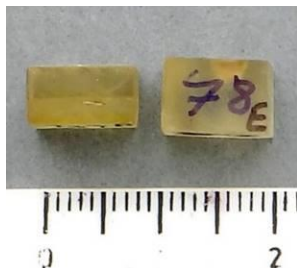


Fig. 9 – Exemplo de um corte estratigráfico envolvido e resina acrílica.

A luz polarizada com nicóis cruzados foi utilizada para a caracterização da estratigrafia, cor, forma, opacidade ou transparência das partículas constituintes de cada camada. A luz polarizada com nicóis paralelos foi utilizada para destacar a presença da folha metálica (figuras 10 e 11). A observação da estratigrafia permitiu ainda a deteção de algumas camadas de redouramento que, por constituírem intervenções posteriores ao original, foram eliminadas.



Fig.10 – amostra E14: PLM – imagem com nicóis cruzados:

1 – camada de gesso  
2 – camada de bolo

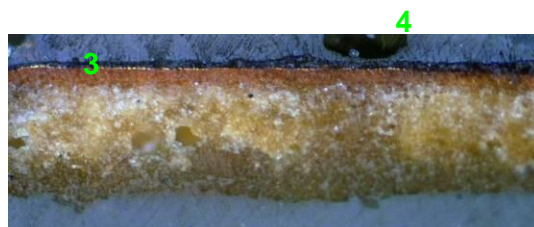


Fig.11 – amostra E14: PLM – imagem com nicóis paralelos:

3 – folha de ouro  
4 - camada de tinta

Uma limitação desta técnica é o facto de não ser possível, por exemplo, a distinção entre as diferentes camadas de preparação branca à base de sulfato de cálcio. Esta limitação foi ultrapassada através da observação da morfologia das partículas nas imagens de microscopia eletrónica (SEM) posteriormente adquiridas.

A interpretação das características físicas das camadas observadas por PLM foi posteriormente cruzada com os resultados obtidos através das restantes técnicas analíticas usados para a identificação química e mineralógica das diferentes camadas.

#### 4.2. SEM-EDS:

A microscopia eletrónica de varrimento com espectrometria de raios X dispersiva de energias é uma técnica de análise química capaz de identificar e quantificar todos os elementos da tabela periódica excluindo H, He, e Li (Newbury e Ritchie 2013).

Permite visualizar a homogeneidade ou heterogeneidade da distribuição dos minerais, sua textura, microestrutura e variação da composição química (figura 12).



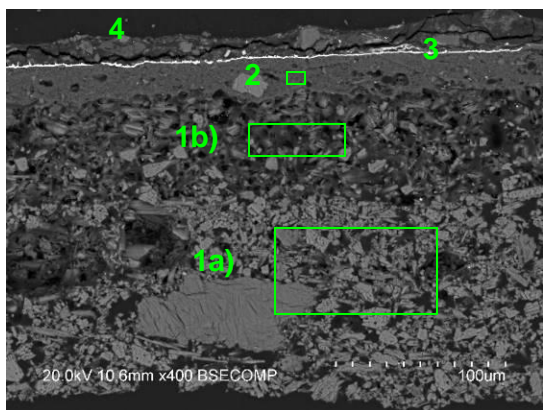


Fig. 12 – amostra E14 – imagem de SEM - BSE, ampliação de 400 x

- 1a) – camada de gesso grosso
- 1b) – camada de gesso fino
- 2 – camada de bolo
- 3 – ouro
- 4 – camada de tinta

A identificação da composição química não é, no entanto, suficiente para a identificação dos minerais, havendo sempre necessidade de recorrer a técnicas de análise mineralógica (Wilson 1987, 297-298).

### **Equipamento do Centro HERCULES (Universidade de Évora)**

A análise química elementar qualitativa e semiquantitativa de cada uma das camadas das amostras das obras foi feita através de um microscópio eletrónico de varrimento equipado com um espectrómetro de raios X dispersivo de energias (SEM-EDS) sobre os cortes estratigráficos previamente observados por PLM revestidos de Carbono por vaporização. Para o efeito foi usado o equipamento do Centro HERCULES, em Évora, um microscópio HITACHI, modelo 3700N, com um espectrómetro de raios X Bruker Xflash 5010 e um detetor SDD (Silicon Drift Detector) XFlash 5010. As análises foram realizadas em alto vácuo, usando tensão de 20 kV (adequada à análise de amostras complexas contendo elementos de número atómico baixo, intermédio e elevado), intensidade de corrente de aproximadamente 0,1 mA e tempo de aquisição entre 120 e 300 segundos.

Os resultados da análise semiquantitativa foram baseados no modelo de cálculo P/B (peak-to-background) – ZAF, em que ZAF representa uma correção de matriz baseada na expressão analítica do número atómico (Z), absorção (A), e fluorescência (F) (Bain et al. 1994), fornecidos pelo software Esprit 1.9, da Bruker. O tipo de cálculo das concentrações é *standardless* (sem padrões).

### **Equipamento do Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro**

Para a análise das referências de argilas de origem e composição conhecidas e respetivos provetes foi usado um equipamento com características semelhantes, pertencente ao Departamento de Cerâmica da Universidade de Aveiro. Trata-se de um microscópio HITACHI, modelo SU-70, com um espectrómetro de raios X B-U Bruker Quantax 400 e um detetor SDD XFlash. As condições de aquisição foram idênticas. O tipo de cálculo das

concentrações é também neste caso sem padrões, assim como o software e modelo de cálculo utilizados.

Para verificar a possibilidade de comparação entre os resultados obtidos através dos dois equipamentos, começou-se por repetir a análise de 10 amostras representativas das obras em estudo em toda a sua sequência estratigráfica. Verificou-se que os resultados eram muito semelhantes, o que permitiu assim considerar adequada a comparação.

A ampliação variou geralmente entre 150 x e 250 x para as aquisições de imagens gerais e 250 x e 550 x para enquadrar apenas a sequência das diferentes camadas (sem resina) e fazer a aquisição dos mapas elementares da amostra total. Após a aquisição de mapas de distribuição elementar sobre cada corte estratigráfico, que permitiu caracterizá-los quanto à homogeneidade da composição de cada camada, fez-se a aquisição de um espectro de EDS em apenas uma área representativa de cada camada de gesso e de bolo. A razão está relacionada com o facto de as camadas de preparação, sobretudo as de bolo, serem constituídas por diferentes fases cristalinas (minerais argilosos, outros silicatos, óxidos de ferro), correndo-se o risco de, ao fazer análise pontual, obtermos uma média da composição de um conjunto de partículas que poderiam não ser representativas da totalidade da amostra. Por outro lado, as imagens de eletrões retrodifundidos e os mapas de distribuição elementar permitiram perceber que a composição química das camadas é razoavelmente homogénea. As áreas analisadas estão assinaladas nas imagens de SEM obtidas para cada uma das amostras estudadas e inseridas nos anexos. Sempre que se detetaram partículas de composição diferente da matriz, fez-se a aquisição de espectros pontuais sobre as mesmas. No caso das folhas metálicas fez-se a aquisição de espectros numa média de 3 pontos por amostra. A ampliação variou consoante a espessura respetiva: entre 300 x e 1500 x para a camada de gesso e entre 350 x 2500 x para a camada de bolo. Devido à reduzida espessura da folha de ouro, nesta camada foram adquiridos 2 a 4 espectros de ponto, sendo a concentração de Au, Cu e Ag calculada com base na média do total das aquisições. No caso da folha de ouro a ampliação variou entre 2 000 x e 20 000 x.

Em princípio, a metodologia mais adequada à análise de camadas de gesso e bolo seria a aquisição de espectros multiárea. Usar-se-ia a média dos resultados das várias áreas analisadas, num número de 3 ou 5 aquisições (número ímpar) de áreas de dimensão constante em função da espessura das camadas. Para o efeito, o tempo necessário para poder concluir a análise química segundo esta metodologia teria que ser multiplicado pelo número de aquisições que fosse necessário analisar para abranger a área total de cada uma das camadas. O tempo necessário poderia inviabilizar a possibilidade de estudar a totalidade das amostras selecionadas e obrigar a uma redução do número de obras a estudar, o que necessariamente comprometeria o interesse e abrangência do projeto tal como foi inicialmente concebido: estudo de um número de obras que pudesse representar uma região e fornecer dados para comparação com trabalhos futuros. Além disso a limitação de uma média de 2 amostras por retábulo para a análise por EDS (total de 64) deveu-se precisamente ao tempo e à disponibilidade dos equipamentos necessários para a execução da análise química.

Para suportar a opção de analisar apenas uma área em cada camada de gesso e bolo fizeram-se testes multiárea para comparação em 5 amostras. Os resultados serão apresentados no capítulo 5.

A análise por SEM-EDS foi também usada para a análise química das referências de gessos disponibilizados pelo LNEG (Óbidos e Leiria) e das argilas de origem e composição conhecidas selecionadas de entre as existentes na UA.

A análise dos gessos foi feita sobre a amostra em pó depositada sobre fita de C fixada num porta amostras. Seguiu-se a deposição de uma camada de C por vaporização.

A análise das argilas de referência foi feita sobre pós das frações inferior a  $63\ \mu\text{m}$ . A fração  $<63\ \mu\text{m}$  foi separada por via húmida e peneiro ASTM (American Standards for Testing Materials) de malha de  $63\ \mu\text{m}$  (230 mesh) (figuras 13 e 14). A fração extraída foi seca em estufa a uma temperatura de  $40\ ^\circ\text{C}$  e em seguida pulverizada em almofariz de ágata. De entre os peneiros disponíveis, o de malha de  $63\ \mu\text{m}$  é o mais fino. Abaixo deste valor, a separação teria que ser feita por sedimentação. Prevvia-se que a granulometria da fração  $<63\ \mu\text{m}$  fosse aproximada à dos bolos usados em douramento. Para averiguar essa semelhança fizeram-se testes de análise granulométrica que serão apresentados no capítulo 5.

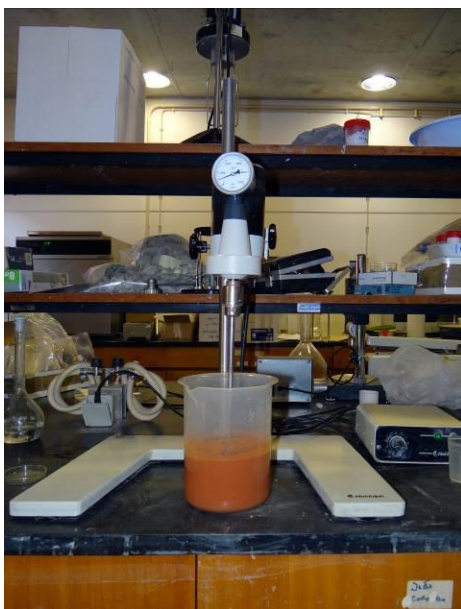


Fig. 13 – Homogeneização da amostra total proveniente de Taveiro (TAV).



Fig. 14 – Separação da fração  $< 63\ \mu\text{m}$  da referência TAV  $\mu\text{m}$  por via húmida e peneiro ASTM.

Após moagem a fração  $<63\ \mu\text{m}$  foi depositada em pós sobre fita de C fixada num porta amostras. Seguiu-se a deposição de uma camada de C por vaporização. A escolha da fração  $<63\ \mu\text{m}$  para servir de referência em relação aos bolos usados em douramento foi antecedida de análise granulométrica e preparação de provetes sobre tábua de madeira (descritos no capítulo 5.), tendo-se verificado que a granulometria poderia ser aceitável para essa função.

#### 4.2.1. Limitações da identificação e semiquantificação elementar por EDS:

Uma das limitações desta técnica consiste no limite de deteção que piora à medida que diminui o número atómico dos elementos. Por essa razão o tempo de aquisição não é fixo.

Embora não tenham sido efetuados testes com padrões para determinar o limite de detecção dos diferentes elementos, segundo informação fornecida pelos laboratórios pode estabelecer-se o limite de detecção entre 0,5% e 1% em função do número atómico. Sucede que, quer nas amostras das obras, quer no caso das referências, alguns dos elementos detetados por EDS e que podem ser decisivos para a caracterização de alguns minerais argilosos, principal objetivo deste trabalho, e sua relação com os resultados da análise mineralógica, apresentam valores de concentração mássica da ordem dos 0.5% ou mesmo inferiores. Além disso, pretendia-se igualmente avaliar a eventual presença de impurezas existentes nas diferentes camadas, através das quais se esperava poder concluir sobre a caracterização da técnica de execução das obras e a qualidade dos materiais usados.

Os detetores SDD, como os que integram os equipamentos utilizados neste trabalho, permitem a recolha de espectros com um número de contagens integradas por unidade de tempo incomparavelmente mais elevado em relação ao que era possível com os anteriores detetores de Si(Li) e desvios padrão médios abaixo de 0.25%, quer para elementos maioritários quer para elementos minoritários, precisão que até aqui só era possibilitada através da WDS. Entende-se elemento maioritário como aquele que corresponde a uma concentração mássica superior a 10%, elemento minoritário com concentração mássica entre 10% e 1% e elemento vestigial com concentração mássica inferior a 1% (Newbury e Ritchie 2012).

As tabelas 3, 4 e 5 apresentam os resultados de semiquantificação para as camadas de gesso grosso, gesso fino e bolo, respetivamente, de uma amostra representativa do universo analisado:

**Tabela 3 - Tabela de quantificação obtida para a camada de gesso grosso da amostra P 84.**

Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in wt.% (1 Sigma)
Carbon	K-series	75,03	<b>56,61</b>	<b>69,81</b>	8,33
Oxygen	K-series	31,90	<b>24,07</b>	<b>22,28</b>	3,75
Calcium	K-series	14,86	<b>11,21</b>	<b>4,14</b>	0,46
Sulfur	K-series	10,29	<b>7,76</b>	<b>3,59</b>	0,39
Silicon	K-series	0,38	<b>0,28</b>	<b>0,15</b>	0,04
Aluminium	K-series	0,08	<b>0,06</b>	<b>0,03</b>	0,03
	Sum:	<b>132,53</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	
norm at% Ca/S	<b>1,16</b>				

**Tabela 4 - Tabela de quantificação obtida para a camada de gesso fino da amostra P 84.**

Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in wt.% (1 Sigma)
Carbon	K-series	69,49	<b>48,22</b>	<b>61,40</b>	7,67
Oxygen	K-series	45,59	<b>31,64</b>	<b>30,24</b>	5,12
Calcium	K-series	15,70	<b>10,90</b>	<b>4,16</b>	0,48
Sulfur	K-series	11,19	<b>7,77</b>	<b>3,70</b>	0,43
Strontium	L-series	1,21	<b>0,84</b>	<b>0,15</b>	0,08
Silicon	K-series	0,57	<b>0,39</b>	<b>0,21</b>	0,05
Aluminium	K-series	0,35	<b>0,25</b>	<b>0,14</b>	0,04
	Sum:	<b>144,11</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	
norm at% Ca/S	<b>1,12</b>				

**Tabela 5 - Tabela de quantificação obtida para a camada de bolo da amostra P 84.**

Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in wt.% (1 Sigma)
Oxygen	K-series	41,53	<b>42,61</b>	<b>45,75</b>	9,39
Carbon	K-series	23,90	<b>24,52</b>	<b>35,07</b>	3,64
Silicon	K-series	15,12	<b>15,51</b>	<b>9,49</b>	0,67
Aluminium	K-series	11,58	<b>11,88</b>	<b>7,56</b>	0,58
Iron	K-series	2,74	<b>2,82</b>	<b>0,87</b>	0,10
Potassium	K-series	0,85	<b>0,87</b>	<b>0,38</b>	0,05
Calcium	K-series	0,70	<b>0,72</b>	<b>0,31</b>	0,05
Titanium	K-series	0,41	<b>0,42</b>	<b>0,15</b>	0,04
Magnesium	K-series	0,38	<b>0,39</b>	<b>0,28</b>	0,05
Sulfur	K-series	0,23	<b>0,24</b>	<b>0,13</b>	0,03
Phosphorus	K-series	0,03	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	0,00
	Sum:	<b>97,47</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	
norm at% Al/Si	<b>0,80</b>				

Nas tabelas de quantificação o total analítico não normalizado (wt%) calculado para as aquisições feitas nas camadas de bolo situa-se entre 90% e 110% na maioria das amostras populares, como é exemplo a que acaba de se apresentar, e em metade das amostras do Porto. As restantes situam-se entre 80% e 120% e em apenas quatro amostras eruditas e duas amostras populares o valor da massa total sai fora deste intervalo para valores, quer inferiores (até 63%), quer superiores (até 158%). No caso do gesso, apenas um oitavo das aquisições feitas no grupo rural e um quarto das aquisições feitas no grupo do Porto apresentam valores de massa total entre 80% e 120%. A maioria situa-se entre 120% e 140% mas em ambos os grupos várias aquisições podem corresponder a valores de massa total até 160%. Estas diferenças dever-se-ão ao facto de as camadas de gesso apresentarem menor compactação, maior porosidade e granulometria mais irregular, o que constitui uma superfície com topografia mais irregular comparativamente com o que se observa na camada de bolo.

O total analítico não normalizado (wt%) pode ser útil para como indicador da gravidade dos efeitos da geometria da amostra e da topografia da superfície da mesma. Quando o total analítico está entre 80% e 120% para o mesmo conjunto de elementos significa que os erros relativos se encontram dentro de uma margem de erro sistemático de mais ou menos 20%, que é considerada aceitável para algumas aplicações (Newbury e Ritchie 2013). Valores de massa total abaixo dos 80% poderão estar relacionados com falta de sinal ou com a omissão de um pico de um dado elemento. Por outro lado, a quantificação de elementos leves é habitualmente sobrevalorizada nos cálculos de EDS. Emitem mais sinal, o que pode levar a que os valores de massa total surjam muito acima de 100%. Isto significa que os resultados obtidos através desta técnica são muito menos precisos comparativamente com o que é possível obter através da espectrometria dispersiva de comprimentos de onda, que permite uma quantificação absoluta. O método de cálculo desenvolvido para a WDS baseia-se na aplicação de uma série de picos de referência em espectros de padrões semelhantes às amostras a analisar. Cada elemento é determinado através de um elemento puro em condições de aquisição equivalentes. Cada pico de raios X característico medido para uma amostra é comparado com o mesmo pico de um padrão. No entanto, para o uso da WDS as características das amostras têm que corresponder a

requisitos restritos, nomeadamente no que se refere ao polimento da superfície a analisar, devido às limitações de focagem e ao posicionamento numa geometria com ângulos definidos em relação ao feixe incidente e ao espectrómetro de raios X. Embora a geometria das amostras se distancie frequentemente dos padrões ideais, por EDS é possível obter espectros a partir de amostras com superfície irregular, mesmo quando é possível o recurso a padrões. Os espectrómetros de EDS oferecem um volume de aceitação tão elevado que permitem a aquisição de espectros aparentemente credíveis a partir de amostras com topografia complexa que introduzem fatores de geometria que não é possível controlar e que modificam a geração e propagação dos raios X, dando origem a erros sistemáticos elevados. Mesmo com um colimador adequadamente montado, o volume de aceitação do EDS na amostra é de milímetros ao longo dos 3 eixos. Isto significa que os espectros de EDS podem ser adquiridos a partir de superfícies irregulares em que a geração de raios X é substancialmente afetada pela topografia devido à modificação da penetração dos eletrões e ao efeito de difusão causados pela espessura e inclinação do feixe. A forma e dimensão da amostra podem modificar a absorção e, por consequência, a intensidade que chega ao detetor (Newbury e Ritchie 2013). Esta área é útil para mapeamentos de áreas laterais maiores a menores ampliações. Contudo, qualquer raio X gerado nesta área é aceite na medição. O impacto desta aceitação é o facto de qualquer tipo de superfície e geometria poder ser analisado por EDS. Os espectros podem assim ser altamente modificados por efeitos de geometria não controláveis que criam perdas de fótons de baixa energia relativamente aos de alta energia, o que leva a erros consideráveis nas quantificações finais. Estas absorções anómalas podem ser observadas através da comparação da forma do fundo com um padrão (Newbury e Ritchie 2012).

Todas as formas e superfícies irregulares produzem um desvio face à real composição, o que pode pôr em causa a utilidade dos valores para determinar composições. O uso do método de cálculo de concentrações sem padrões é, no entanto, dominante. O software converte a intensidade relativa de raios X dos vários picos em concentração, normalizando esses valores a 100%, frequentemente com o Oxigénio indiretamente calculado pelo método da estequiometria assumida e não medido diretamente (Newbury e Ritchie 2013). O método de cálculo sem padrões usa uma série de intensidades-padrão provenientes de uma base de dados de medições feitas com outros instrumentos. As correções calculadas são feitas para diferenças na energia do feixe e eficiência do espectrómetro entre o equipamento local e as bases de dados mas não é feita a calibração de dose (Newbury e Ritchie 2011). O método sem padrões quando aplicado a superfícies polidas e de faces paralelas pode dar origem a medições com erros que se aproximam dos rigorosos métodos de correção de matriz baseados em padrões e na dose desde que aplicados a picos de raios X da mesma linha (ex. K) e para energias similares. Mas quando aplicada a picos de elementos provenientes de linhas e energias diferentes a distribuição do erro pode ser 5 vezes maior. O maior problema relacionado com o método sem padrões é a normalização que tem que ocorrer para tornar os cálculos comparáveis. Esta normalização vai inevitavelmente ocultar o impacto do efeito da geometria e topografia da amostra o que pode resultar em grandes margens de erro e comprometer a utilidade da análise (Newbury e Ritchie 2012).

A forma do espectro a baixas energias e o mapeamento podem ser usados para reconhecer os locais mais favoráveis para a análise para que os resultados quantitativos sejam sujeitos a erros mínimos (Newbury e Ritchie 2011). Na análise das amostras em

estudo o mapeamento feito previamente à seleção da área a analisar e teve por objetivo precisamente perceber quais as áreas com maior homogeneidade. Verificou-se ainda que os espectros adquiridos para os mesmos materiais tinham configurações semelhantes, tendo-se procurado manter as condições de aquisição constantes, incluindo a distância em relação ao detetor e a ampliação. A identificação dos picos foi feita manualmente, diminuindo-se assim o número de variáveis com vista à obtenção de dados com a máxima qualidade possível.

Não obstante, os cortes estratigráficos foram polidos manualmente, pelo que, embora se tenha procurado obter blocos de resina de dimensões semelhantes e com todas as faces paralelas, de modo a que as amostras apenas tivessem que ser movidas lateralmente, o polimento manual, cuja lixa mais fina tem granulometria 4000, impossibilita o cumprimento do requisito de preparação de amostras recomendado na bibliografia com rugosidade inferior a 50 nm (Newbury e Ritchie 2013).

Face à reduzida dimensão das amostras e à espessura diminuta das camadas de bolo, a EDS foi a técnica disponível que mais se adequou à análise química sistemática das diferentes amostras. Tendo em conta, no entanto, as margens de erro que se previam elevadas, fizeram-se alguns ensaios a fim de avaliar a exatidão dos resultados antes de proceder à sua interpretação. Uma vez que nos resultados da semiquantificação a soma do C e do O (presentes na deposição de Carbono, na resina que envolve as amostras, nos aglutinantes orgânicos e ainda em alguns minerais) representa quase sempre valores superiores a 60% da massa normalizada, pretendeu-se simultaneamente avaliar a possibilidade de refazer os cálculos de quantificação sem contabilizar estes dois elementos a fim de facilitar a comparação entre valores mais elevados dos restantes componentes. Através do software Esprit começou-se por verificar se se registavam alterações nas concentrações relativas dos elementos identificados em cada espectro. Durante os ensaios efetuados com e sem a contabilização de C e O, registaram-se variações na proporção relativa dos elementos minoritários. Considerou-se que esta constatação não seria suficiente para pôr em causa presença de um dado elemento, uma vez que todos os elementos considerados nas tabelas estão identificados nos respetivos espectros de EDS mas, provavelmente, poderia levantar dúvidas sobre o valor real da sua concentração. Por essa razão, ponderou-se não retirar o C e o O das tabelas de quantificação, com a desvantagem de as concentrações dos restantes elementos ficarem reduzidas a valores baixos, geralmente entre 15% e 0.1% em massa. Os ensaios efetuados previamente a esta tomada de decisão serão descritos no capítulo 5.

As amostras de argilas analisadas em pós não permitem igualmente controlar os efeitos da geometria, uma vez que são frequentemente rugosas ou podem ainda apresentar-se sob a forma de partículas em que as dimensões são da ordem do volume de interação eletrónica e da geração e propagação de raios X (Newbury e Ritchie 2011). A análise química de argilas é feita geralmente por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF), por se tratar de uma técnica rápida e que permite análise quantitativa (Gomes 1988, 205; Bain et al. 1994). Os resultados são apresentados na forma de óxidos, o que permitiria uma comparação mais direta com os estudos publicados sobre depósitos de argilas. No entanto, a quantidade de amostra necessária não permitiu o uso desta técnica nas obras em estudo, pelo que se usaram as referências de argilas de composição conhecida para comparação dos resultados da análise química obtidos por XRF e por EDS.

#### 4.3. XRF:

A XRF foi usada neste trabalho apenas para a análise química das argilas usadas como referência na fração <63  $\mu\text{m}$  e comparação dos resultados com os anteriormente obtidos por SEM-EDS. Cada amostra com 10 g de massa, previamente seca, foi finamente moída, homogeneizada e aglutinada com um álcool polivinílico para produção de pastilhas prensadas.

A XRF permite a análise elementar qualitativa e quantitativa de todos os elementos com  $Z > 9$  até concentrações da ordem dos ppm. Não é um método analítico absoluto, sendo a concentração de um elemento determinada por comparação com a intensidade da radiação emitida pelo mesmo elemento presente numa amostra padrão a uma concentração conhecida (Bain et al. 1994).

Para além das concentrações dos elementos maiores foi determinada a perda ao rubro (PR) ou perda de peso por ignição (LOI) numa porção extra de amostra com 1,5 g de massa, considerando a massa perdida depois do ensaio térmico por comparação entre a massa da amostra seca a 110°C e a massa da amostra calcinada a 1000°C.

Determinaram-se os teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ferro total),  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Cl e a perda ao rubro.

Na realização das análises de XRF foi utilizado um espectrómetro de fluorescência de raios X dispersivo de comprimentos de onda (WDXRF), modelo Axios da Panalytical. A radiação utilizada foi a de Rh e as condições operacionais variaram em função dos diferentes elementos químicos a estudar. As retas de calibração foram efetuadas com recurso a padrões geológicos internacionais, nomeadamente, GH (Granito), MA-N (Granito), DR-N (Diorito), AN-G (Anortosito) e GS-N (Granodiorito) referenciados pela ANRT/CRPG.

A fim de verificar o grau de semelhança entre os resultados da análise química efetuada através das duas técnicas utilizadas, converteram-se em óxidos as concentrações mássicas normalizadas dos elementos detetados por SEM-EDS para as referências de argilas (sem considerar C nem O) e reduziram-se os valores 100%. Os resultados serão descritos no capítulo 5.

#### 4.4. XRD:

A difratometria de raios X foi usada neste trabalho para a caracterização mineralógica das quatro argilas usada como referência nas frações <63  $\mu\text{m}$  e <2  $\mu\text{m}$  e ainda para a identificação das principais fases cristalinas constituintes das camadas de preparação das amostras das obras em estudo.

A XRD é a técnica analítica mais eficaz para obter informação fundamental sobre a estrutura de uma substância cristalina na forma de pós, muitas vezes utilizada como uma impressão digital da mesma através da determinação do seu tipo estrutural. É também o método mais utilizado na quantificação dos minerais argilosos (Gomes 1988, 183). A técnica fornece informação quanto à caracterização e quantificação dos minerais presentes numa mistura. Cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico a partir do qual pode ser identificada mesmo quando faz parte de misturas mais ou menos complexas. No entanto, deve ter-se em conta a possibilidade de haver variações



entre amostras com a mesma proveniência devido à heterogeneidade dos depósitos (Gomes 1988, 173-174). Este método permite apenas caracterizar a composição geral, destacando os componentes principais. Os picos das fases minoritárias ou pouco ordenadas, que podem influenciar acentuadamente as propriedades de uma argila, confundem-se frequentemente com o fundo, sendo necessário recorrer a técnicas como a TEM para a sua identificação (Wilson 1987, 295-296).

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X Modelo X'pert-pro MP Philips/Panalytical, com um gerador PW 3040% e goniômetro PW 3050/60. Foi usada a radiação  $K\alpha$  do Cu com comprimento de onda de 1,5405 Å (monocromatizada). As condições de operacionalidade foram as seguintes: corrente de 30 mA, intensidade de 50 kV e um passo de 0,02 ° por segundo. As condições de operacionalidade usadas foram as mesmas para todas as aquisições. O intervalo de exploração para as camadas de preparação branca das amostras históricas e para a fração <63 µm das referências de argila foi de 5° a 65° (2θ); para a fração <2 µm natural de 2° a 20° (2θ); para a fração <2 µm quando tratada com glicerol e aquecida a 500° C de 2° a 15° (2θ).

No caso das camadas de preparação branca das amostras das obras, as aquisições foram feitas diretamente sobre a base das amostras (com a face dourada voltada para baixo) sem qualquer preparação prévia. Considerando a sua reduzida dimensão, por um lado e, por outro, a orientação preferencial dos minerais depositados durante a formação da camada, a análise por XRD teve por objetivo exclusivamente a identificação qualitativa das principais fases cristalinas constituintes.

Chegaram a fazer-se alguns ensaios sobre a superfície da camada de bolo, após a remoção mecânica da folha de ouro, mas a reduzida espessura desta camada impossibilitou a sua análise através deste método, uma vez que o feixe atravessava a camada de bolo e se obteve apenas informação relativa à camada de preparação subjacente.

Os efeitos da orientação preferencial em XRD podem ser significativos e são principalmente evidentes em sistemas cristalinos lamelares ou em folha como é o caso dos minerais argilosos. Uma amostra viável para XRD é aquela que apresenta igual número de planos de difração face à radiação incidente. Qualquer efeito de orientação que minimiza o grau de difração de certos planos cristalinos afetará as intensidades observadas e, conseqüentemente, a quantificação (Brittain 2006, 196-208).

A partir da fração <63 µm das referências de argila pretendeu-se identificar a composição mineralógica geral da amostra e proceder à sua semiquantificação através da medição das áreas dos picos principais de cada mineral e sua relação com o respetivo poder refletor. Muitas vezes este tipo de amostra não permite a identificação de todos os minerais argilosos presentes devido ao facto dos seus teores relativos serem reduzidos, tendo que se recorrer à fração <2 µm. Na análise da fração maior recorre-se a uma amostra representativa, comprimida ligeiramente num porta amostras de alumínio, procurando não exercer demasiada compressão para evitar a orientação preferencial. Expõe-se ao feixe de raios X a face que não foi comprimida para evitar o realce ou redução da intensidade de certos máximos, o que prejudica a sua quantificação. (Gomes 1988, 175).

A fração  $<2\ \mu\text{m}$  só compreende os minerais argilosos de modo a identificar quais os predominantes. Tendo em consideração a lei de Stokes e assumindo que as partículas apresentam forma esférica e idêntica densidade, preparou-se uma suspensão diluída da fração  $<63\ \mu\text{m}$  em água desionizada (figura 15). Após algumas horas de repouso, foi extraído com uma pipeta o volume de suspensão estável do topo, em seguida sedimentado em lâmina de vidro (agregado orientado).



Fig.15 – Suspensões das quatro referências de origem e composição conhecida para separação da fração  $<2\ \mu\text{m}$ .

A secagem à temperatura ambiente permite a orientação preferencial das superfícies basais dos filossilicatos perpendiculares à direção (001). Estes difratogramas evidenciam as reflexões basais que revelam a periodicidade estrutural perpendicular às camadas estruturais dos filossilicatos, mais específicas para a sua identificação (Gomes 1988, 178). Depois de seca a sedimentação não deve ter espessura superior a 0,1 mm para evitar deposição à superfície dos minerais mais pequenos. Os agregados orientados foram sujeitos a tratamento químico em exsiccador com etileno-glicol que provoca a expansão da esmectite quando está presente (Gomes 1988, 176-177). Também se usou o aquecimento a  $500^\circ\text{C}$  para confirmar a interpretação dos difratogramas da amostra ao natural e glicolada.

A identificação dos picos de difracção foi efetuada com base na bibliografia disponível (Brindley e Brown, 1980) e ainda nas fichas Powder Diffraction Files (PDF) fornecidas pela base de dados da International Centre for Diffraction Data (ICDD) e com recurso ao software *XPowder*. As informações mais importantes para a identificação são as distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100%) para os vários planos (hkl) que difratam construtivamente os raios X (Coroado 2000, 92-94).

A quantificação relativa dos diferentes minerais, com base nos difratogramas da fração  $<63$  e dos minerais argilosos predominantes, com base nos difratogramas dos agregados orientados secos à temperatura ambiente, foi efetuada pelo método dos poderes reflectores preconizado por Schultz (1964) e Thorez (1976) (Gomes 1988, 181). Teoricamente há uma relação direta entre a intensidade das difrações características de um mineral e a sua proporção ponderal quando está presente numa mistura (Gomes 1988,

183). Os poderes refletos são fatores estimados empiricamente com base nos coeficientes de absorção mássica dos minerais para a radiação  $K\alpha$  do Cu, mostrando a sua capacidade relativa para refletir os raios X, produzindo picos de difração mais ou menos intensos (Trindade 2007, 130). Os condicionalismos associados a esta metodologia, relacionados com a tipologia da argila (tamanho dos grão, cristalinidade, homogeneidade) e as condições instrumentais fazem com que os valores obtidos sejam considerados valores percentuais relativos. Os quocientes são depois convertidos em percentagem relativa considerando a sua soma igual a 100. Mesmo tendo em conta os erros associados, as informações gerais obtidas relativamente à mineralogia total e à mineralogia da fração  $<2\ \mu\text{m}$  consideram-se suficientemente relevantes para justificar a sua adoção, uma vez que o objetivo principal é o de comparar a mineralogia dos diferentes tipos de argilas sem quantificação efetiva desses minerais.

Previamente à quantificação os difratogramas foram submetidos à aplicação de um filtro (*smoothing*), que é uma função matemática polinomial utilizada para reduzir o tamanho do fundo e obter um melhor traçado da curva experimental (Trindade 2007, 132). Para a remoção do fundo e medição das áreas dos picos usou-se o software *MDI* (Materials Data, Inc.) *JADE 6*. Utilizaram-se as áreas dos picos e consideraram-se os poderes refletos da tabela habitualmente adotada no Departamento da Geociências da Universidade de Aveiro (tabela 6), baseada nos trabalhos de Shultz (1964), Biscaye (1965), Barahona (1974) e Martín Pozas (1968) (Trindade 2007, 130) que se apresenta em seguida:

**Tabela 6 - Poderes refletos usados na quantificação das fases cristalinas detetadas nas amostras em estudo segundo os diferentes espaçamentos basais.**

<b>Mineral</b>	<b>d (Å)</b>	<b>Poder Refletor</b>
Quartzo	3,34	2
Filossilicatos	4,45	0,1
Caulinite	7	1
Ilite/Mica	10	0,5
Esmeectite	17 (glicerol)	3
Esmeectite/ Ilite-Esmeectite	12,3	3
Clorite	4,65	0,75
Sepiolite	7,75	0,5
Feldspato K	3,24	1
Feldspato Na	3,18	1
Calcite	3,03	1
Gesso	7,56	1,5
Anidrite	3,49	1,5
Goethite	4,18	1,3
Hematite	2,68	1,3

Não se pretendeu com este ensaio fazer o estudo exaustivo de nenhum dos depósitos das argilas usadas como referência mas apenas recolher informação adicional àquela obtida através das técnicas analíticas que foi possível usar nas amostras das obras, de modo a comparar estes resultados com os posteriormente obtidos por SR-XRD. A semiquantificação foi calculada apenas para identificar os minerais predominantes.

#### 4.5. SR-XRD:

Depois de verificada a impossibilidade de identificar as fases cristalinas da camada de bolo através da XRD convencional, recorreu-se ao centro francês de radiação síncrotrão SOLEIL, em Saint Aubin (Paris), onde foi possível analisar um conjunto de trinta e quatro amostras recolhidas das obras em estudo (21 eruditas e 13 populares) e ainda a fração <63  $\mu\text{m}$  das quatro referências de argilas de composição conhecida (figuras 16 e 17). As referências foram analisadas em pós (orientação aleatória) em primeiro lugar para averiguar a qualidade dos resultados.

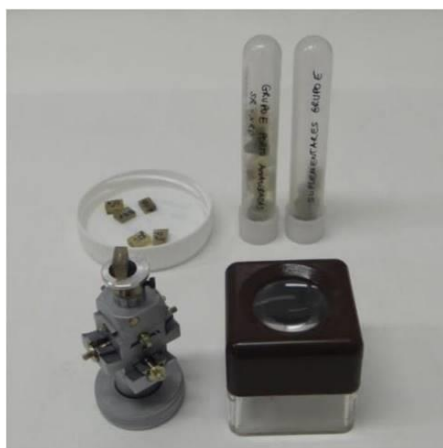


Fig. 16 – Seleção e montagem dos cortes estratigráficos no porta amostras.



Fig. 17 – Seleção e montagem dos pós da fração <63  $\mu\text{m}$  das referências de argilas no porta amostras.

O equipamento do centro SOLEIL é constituído por dois aceleradores (um linear, LINAC e um circular, BOOSTER) e um anel de 354 m de diâmetro que contém os elementos magnéticos (dipolos e onduladores) que desviam a trajetória dos eletrões. A radiação de síncrotrão é produzida por eletrões de alta energia (GeV) que percorrem uma câmara de vácuo circular e atravessa vários ímanes alternados que forçam as partículas a trajetórias fechadas. Os raios-X gerados por uma fonte de síncrotrão são produzidos quando o feixe de eletrões passa por um campo magnético que muda a direção do feixe. As fontes de radiação de síncrotrão são várias ordens de grandeza mais brilhantes do que a radiação emitida pelos tubos de raios X, são verticalmente colimadas e linearmente polarizadas no plano da órbita. A distribuição espectral é contínua quando a emissão de radiação é induzida pelos ímanes que a desviam. Quando são usados ímanes mais sofisticados, chamados onduladores, para produzir a radiação podem ser gerados raios X ainda mais intensos (Janssens 2004, 152-155).

O forte brilho (radiação monocromática), a intensidade do fluxo e a possibilidade de ajustar o diâmetro do feixe (de mm a nm) permitem estudar amostras diminutas de materiais heterogêneos com uma alta resolução espacial em tempos de aquisição reduzidos (Réguer e Martinetto 2014). É possível ainda selecionar o comprimento de onda adequado em função da composição da amostra. Entre as inúmeras vantagens destacam-se ainda a qualidade dos resultados (baixo ruído) e a possibilidade de identificar fases cristalinas em baixa concentração (Chadwick et al. 2012).

As análises foram efetuadas com um difratómetro 6+2 círculos na linha DIFFABS. Esta linha permite usar em simultâneo XRD, XRF e XRA. O Sistema ótico principal está equipado com dois espelhos (Si revestidos por Rh) em cada lado de um monocromador de duplo cristal de Si (111) que oferece intervalos de energia entre 3 e 23 keV. Um segundo sistema ótico que usa duas janelas/espelhos em geometria Kirkpatrick Baez permite trabalhar com micro feixe (10 x 10 µm) (figura 18).

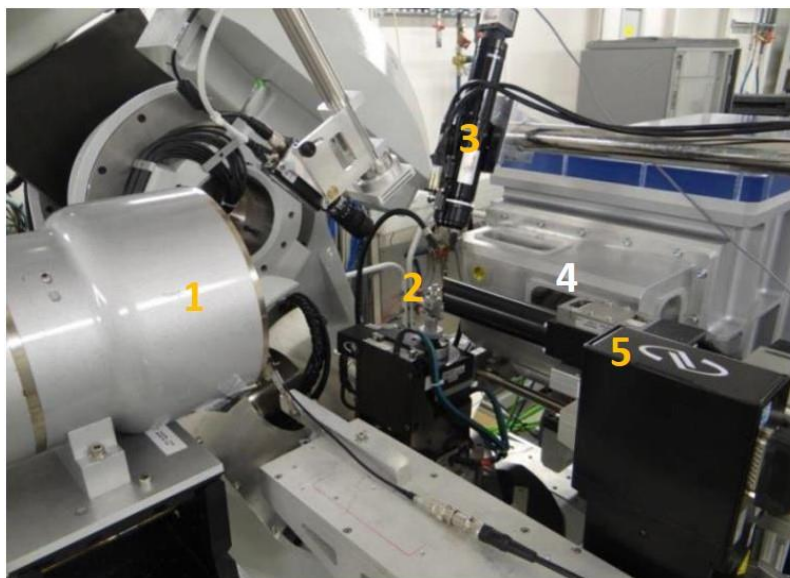


Fig. 18 - Difratómetro da linha DIFFABS do centro SOLEIL

- 1 – detetor
- 2 – amostra
- 3 – vídeo microscópio
- 4 – sistema ótico KB
- 5 – microscópio de raios X

Devido ao facto das medições terem sido feitas em modo de reflexão sobre os cortes estratigráficos, a área analisada na amostra foi de cerca de 10 µm no sentido horizontal e um máximo de 200 µm no sentido vertical, de acordo com o ângulo de incidência imposto (inferior a 3°) e que corresponde sensivelmente às áreas previamente analisadas por EDS na maior parte das amostras. A energia foi fixada a 7 keV (comprimento de onda de 1.77 Å), imediatamente abaixo do limite da linha K do Fe, a fim de se evitarem perturbações por efeito de fluorescência. Os cortes foram orientados de modo a que o feixe incidisse paralelamente à orientação das camadas.

O detetor de raios-X usado foi uma câmara CCD (Charge Coupled Device) Rayonix SX165 para recolha de imagens de XRD com tempo de aquisição de 600 segundos. Os anéis de Debye Sherrer adquiridos são integrados circularmente para traçar um difratograma. Aquando da integração, a informação sobre a microestrutura dos cristais e textura é perdida, o que torna necessário saber interpretar as imagens adquiridas (Réguer e Martinetto 2014). As imagens 2D puderam ser visualizadas através do software *ImageJ*.

Um inconveniente do uso do micro feixe é o facto de as superfícies serem texturadas devido ao baixo número de cristalitos colocados em condições de difração. As intensidades integradas e, conseqüentemente as concentrações mássicas das fases cristalinas, são

então afetadas por erros sistemáticos. Recomenda-se, por isso, que a análise à escala micrométrica possa ser comparada com amostras à escala macroscópica para efeitos de quantificação (Réguer e Martinetto 2014), o que só foi possível conseguir no caso das quatro referências de argila.

A identificação dos picos e quantificação das principais fases cristalinas presentes seguiu a mesma metodologia descrita para a XRD convencional. A ausência de ruído dispensa neste caso a aplicação de filtros.

Previamente à identificação das fases cristalinas foi necessário selecionar os ficheiros que evidenciassem resultados relevantes, nomeadamente através da deteção de um maior número de picos. Para isso recorreu-se aos apontamentos registados durante a experiência e à configuração das linhas das imagens 2D para uma primeira triagem de entre várias centenas de ficheiros produzidos. Dessa primeira triagem selecionaram-se apenas aqueles em que se identificavam minerais argilosos, tendo-se rejeitado os difratogramas que apresentavam apenas picos referentes ao gesso e ao quartzo. Numa segunda fase verificaram-se todos os restantes ficheiros para confirmar que não fora desperdiçada informação relevante. Estas etapas foram demoradas devido à desproporção entre a imensa quantidade de ficheiros recolhidos e aquela que realmente continha resultados satisfatórios.

Para a identificação das fases cristalinas presentes nas camadas de bolo sobrepueram-se os difratogramas correspondentes a cada uma das amostras em que se detetou maior número de picos, tendo-se verificado que os resultados podiam ser resumidos em apenas um difratograma por amostra que apresentasse todos os minerais identificados e na sua máxima intensidade. Os cálculos de semiquantificação, efetuados em cada difratograma referente à mesma amostra, segundo o método descrito anteriormente, conduziram igualmente a resultados muito semelhantes, pelo que se considerou adequado selecionar apenas um difratograma de cada amostra para a interpretação e discussão global dos resultados.

Na leitura dos difratogramas não se considerou nenhum pico abaixo dos  $5^\circ$  ( $2\theta$ ) porque, de acordo com as indicações dos técnicos da linha, não correspondem a verdadeiros picos mas sim ao efeito do feixe direto. Ignoraram-se igualmente as linhas estreitas que não correspondem a verdadeiros picos mas a perturbações (*glitch*) causadas por interferências no feixe ou pela presença de algumas partículas de maiores dimensões.

Tal como referido anteriormente, uma das vantagens que se destaca no acesso a esta técnica é a possibilidade de detetar fases menores cuja identificação não é possível através das técnicas convencionais nem, por vezes, da micro-difração de raios X (Latella e O'Connor 1997; Herrera et al. 2008; 2009; Cotte et al. 2008).



#### 4.5.1. Limitações da análise mineralógica por SR-XRD:

Tal como referido no capítulo anterior, neste caso não foi possível operar em modo de transmissão nem separar mecanicamente a camada de bolo.

Devido aos inconvenientes colocados pelo envolvimento das amostras em resina e pela fina espessura das camadas de bolo recorreu-se a algumas amostras em que foi possível remover a folha de ouro das porções excedentes (figuras 19 e 20). No entanto, face à topografia acidentada dessas superfícies considerou-se preferível o uso da superfície polida dos cortes em resina.



Figs. 19 e 20 – aspeto de duas amostras após remoção mecânica da folha de ouro para exposição da superfície da camada de bolo.

Devido ao tamanho e peso do detetor usado, o mesmo não pode ser movido, pelo que o intervalo de ângulos possível é reduzido. Face a estas condições escolheu-se o intervalo entre  $5^\circ$  e  $25^\circ$  ( $2\theta$ ) por ser aquele que permitiria detetar a maioria dos minerais argilosos, principal objetivo desta análise, embora limitados ao pico principal de cada mineral argiloso. A semiquantificação limitou-se aos minerais argilosos predominantes. Os picos de quartzo, feldspatos e gesso, que são frequentes, não foram considerados por não ser possível determinar outros minerais eventualmente presentes na mistura. Teve assim que abdicar-se da possibilidade de averiguar a presença de outros minerais acessórios como óxidos e hidróxidos de ferro e também alguns pigmentos que a análise de EDS faria prever. Por esta razão, limitou-se a análise às amostras de ouro brunido, em muito maior número e muito mais representativas do universo de amostras em estudo.

Os ensaios efetuados com um detetor XPAD (pixel detetor), que permite trabalhar a energia mais elevada, acima de 7 keV, e irradiar a amostra num intervalo de ângulos mais alargado (pode ser movido), semelhante ao que é obtido através da XRD convencional, não permitiu uma boa resolução espectral, observando-se uma acentuada sobreposição de picos que iria dificultar enormemente a sua interpretação. Apesar de o detetor XPAD permitir mudar o ângulo, acabou por se optar pelo uso do CCD por operar a baixa energia, embora o ângulo ficasse limitado à distância em relação à amostra.

As principais dificuldades e o tempo despendido relacionaram-se com a dificuldade em focar o feixe na área a analisar e, por isso, foi necessário começar por fazer vários mapas sobre a totalidade das primeiras amostras analisadas para localizar a área de interesse. As variações de espessura e densidade podem ter afetado, entre outros aspetos, a

intensidade dos picos e, conseqüentemente, a possibilidade de identificar e quantificar todas as fases cristalinas presentes.

Além disso, e embora a energia de excitação tenha sido fixada a 7 keV, imediatamente abaixo da linha K do Fe, para evitar efeito de fluorescência, em cerca de metade dos difratogramas obtidos observava-se uma acentuada lomba, visível aproximadamente entre 12° e 24° (2 $\theta$ ). Pensa-se que será devida a um efeito de difusão, provocado provavelmente pela resina. Isto terá impossibilitado a detecção de alguns minerais, reduzindo o número inicial de 36 amostras analisadas para um total de apenas 25 a partir das quais se obtiveram bons resultados.

#### **4.6. $\mu$ XRD:**

A micro difração de raios X foi utilizada para ensaiar a possibilidade de obter difratogramas a partir da irradiação direta da superfície das amostras excedentes, não englobadas em resina. Pretendeu-se comparar os resultados com os obtidos anteriormente através da XRD na análise da base das camadas de preparação. Ensaiou-se também a análise da superfície da camada de bolo, exposta após a remoção mecânica da folha de ouro, para comparação com os resultados obtidos por SR-XRD.

Não houve acesso a este equipamento numa primeira fase do projeto, pelo que os ensaios se limitaram à análise de uma das amostras (E114) em que a separação de camadas foi possibilitada sem provocar a desagregação da mesma.

O equipamento usado foi um difratómetro da marca Bruker, modelo D8 Discover numa configuração Davinci e equipado com um detetor 1-D LYNXEYE. O micro-feixe foi obtido graças a um espelho Göbel e um colimador de 0,3 mm. As condições de operacionalidade foram as seguintes: intensidade de 40kV corrente de 40 mA, o registo foi efetuado de 3 ° a 70 ° (2 $\theta$ ), com passo de 0,05 ° por segundo. Os limites de detecção desta técnica rondam concentrações mássicas de 5% (Švarcová et al. 2010).

Tal como será discutido no capítulo 6, os resultados obtidos para as camadas de gesso podem ser considerados semelhantes. No que respeita à camada de bolo, e por comparação com os resultados da SR-XRD obtidos para a mesma amostra, por  $\mu$ XRD não foi possível identificar a esmectite. No entanto, a limitação principal para o uso sistemático da  $\mu$ XRD na análise mineralógica das camadas de bolo foi por um lado, a impossibilidade de proceder à separação das diferentes camadas das amostras das obras e, por outro, o facto de esta técnica ter sido disponibilizada apenas após a conclusão do estudo analítico.

#### **4.7. $\mu$ FTIR:**

A micro espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica de espectroscopia vibracional baseada na interação de radiação na região do infravermelho (IV) com a matéria, frequentemente utilizada na análise de materiais orgânicos e inorgânicos, nomeadamente em objetos artísticos. O objetivo do recurso a esta técnica foi sobretudo o de identificar genericamente os aglutinantes usados nas camadas de preparação branca e de bolo de modo a perceber em que medida as áreas de ouro brunido e de ouro mate e se distinguem ou não através do uso de colas proteicas e óleos secativos, respetivamente. Para tal usou-se a porção excedente não envolvida em resina de 20



amostras representativas das técnicas de douramento brunido e mate dos dois conjuntos de obras em estudo. A porção de amostra a analisar foi separada ao microscópio após a raspagem do ouro à superfície.

Utilizou-se um microscópio Continuum da Thermo Nicolet acoplado a um espectrômetro de IV Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet. Os espectros de IV foram adquiridos no modo de transmissão com compressão em célula de diamante, entre 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  (infravermelho próximo a médio) com 256 varrimentos e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Usou-se o mesmo equipamento e idênticas condições de aquisição para comparação dos espectros obtidos a partir de três diferentes colas proteicas usadas na preparação de provetes descrita no capítulo 5.

#### **4.7.1. Limitações da identificação de fases cristalinas por $\mu\text{FTIR}$ :**

A FTIR poderia ser uma técnica útil na identificação de minerais argilosos mas apenas quando o equipamento permite adquirir espectros num intervalo de números de onda que se estende até aos 250  $\text{cm}^{-1}$  (infravermelho longínquo) (der Marel e Beutelspacher 1976; Russel e Fraser 1994, 11-67; Derrick et al. 1999, 117; M adejova 2003; Vahur et al. 2010).

Com o equipamento utilizado não se distinguem os diferentes grupos de minerais argilosos presentes que se sobrepõem nas seguintes bandas:

3696, 3654, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1117, 1036  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si  
1008  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al  
914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH  
798, 695  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O  
753  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

É possível apenas propor o predomínio de minerais argilosos do grupo da caulinite quando as bandas de 3620  $\text{cm}^{-1}$  e 1116  $\text{cm}^{-1}$  a 1008  $\text{cm}^{-1}$  são bem definidas.

Ainda no que respeita às camadas de bolo e à possibilidade de identificar os óxidos de Fe e Pb eventualmente misturados com os minerais argilosos de cor vermelha, sobretudo nas amostras de ouro mate, esta técnica não permite a sua identificação, uma vez que os óxidos não são detetados por FTIR. Exclui-se a goethite (oxi-hidróxido de Fe), cujas bandas se sobrepõem, no entanto, às dos silicatos e do gesso, que constituem os minerais maioritários das camadas de preparação e de bolo (Derrick et al. 1999, 118-119).

Pôde, ainda assim, cruzar-se alguns resultados da interpretação dos espectro de  $\mu\text{FTIR}$  com os dados de EDS previamente adquiridos para as amostras de ouro mate, em que se esperava encontrar minerais argilosos misturados com outras cargas e pigmentos e que não foi possível analisar por SR-XRD.

#### **4.8. ANÁLISE ESTATÍSTICA:**

A interpretação dos resultados de SEM-EDS obtidos para as camadas de bolo das amostras das obras e para a fração <63  $\mu\text{m}$  das referências de argilas de origem e composição conhecidas foi apoiada na análise estatística simples e multivariada.

Foram calculadas matrizes de correlação e realizada a análise de componentes principais (ACP) e análise de grupos (AG) através do software *Statgraphics Centurion 16.1*. Para as matrizes de correlação usaram-se as concentrações mássicas obtidas apenas para as amostras das obras, tendo-se considerados os valores de coeficiente de correlação significativos para um intervalo de confiança de 95%. Para a ACP e a AG usaram-se os logaritmos das concentrações mássicas posteriormente normalizados (Davis 2002, 97-101).

A análise estatística foi aplicada unicamente aos resultados de EDS, por constituírem o conjunto de dados mais numeroso e exclusivamente sobre as camadas de bolo, por se ter verificado que nesta camada os erros envolvidos eram mais reduzidos.

Pretendeu-se assim evidenciar as diferenças e semelhanças entre o conjunto total de amostras e no seio de cada grupo, usando como referência as quatro argilas sobre as quais se reuniu um maior conjunto de resultados analíticos.

## **5. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE MATERIAIS USADOS EM PREPARAÇÕES PARA DOURAMENTO.**

Neste capítulo serão apresentados os resultados de todos os ensaios desenvolvidos paralelamente ao estudo das amostras das obras e que tiveram por objetivo esclarecer algumas questões levantadas durante a interpretação dos respetivos resultados analíticos. Analisaram-se diferentes cargas e aglutinantes, elaboraram-se várias séries de provetes e avaliou-se a qualidade dos resultados da análise química com base em padrões com certificado de composição. Usaram-se ainda alguns cortes estratigráficos recolhidos das obras para comparação dos resultados de aquisições de espectros de EDS uni e multiárea.

### **5.1. SEM: DISTINÇÃO ENTRE ESTRATOS NAS CAMADAS DE GESSO E BOLO:**

Com o objetivo de esclarecer se é possível distinguir vários estratos com a mesma composição nas diferentes camadas de sulfato de cálcio e de bolo, e assim verificar se as recomendações dos tratados e contratos da época eram habitualmente cumpridas, preparou-se um provete de madeira encolada sobre a qual se aplicaram à trincha quatro estratos de sulfato de cálcio anidro (camada 1 da figura seguinte), quatro estratos de sulfato de cálcio diidratado (camada 2 da figura seguinte) e quatro estratos de bolo vermelho (camada 3 da figura seguinte), todos aglutinados em cola proteica. Os materiais foram adquiridos em pó através da empresa *Kremer* e não foram alvo de qualquer preparação prévia. O sulfato de cálcio foi já adquirido nas formas anidra e diidratada e o bolo corresponde a uma argila caulínico-ilitica proveniente da região da Baviera (BAV), cuja caracterização será apresentada mais adiante neste capítulo. Entre o segundo e o terceiro estratos de cada camada aguardou-se um período de secagem à temperatura ambiente superior a vinte e quatro horas. Os restantes estratos foram aplicados sucessivamente, após verificação da secagem ao toque do estrato precedente. O quarto estrato de cada uma das camadas de sulfato de cálcio anidro e diidratado foi polido com lixa. Preparou-se um corte estratigráfico para ser observado por SEM.

Através da imagem (figura 21) verificou-se que não é possível distinguir estratos sucessivos de um mesmo material, mesmo se aplicados após secagem de mais de 24 horas e independentemente de serem ou não polidos com lixa. O facto de se observar nas imagens de SEM das amostras em estudo apenas um estrato em cada uma das camadas de gesso grosso, gesso fino e bolo não permite, portanto, concluir sobre se essas camadas foram aplicadas através de uma demão ou mais. As espessuras médias das camadas obtidas são comparáveis às das medidas nas amostras das obras: 300  $\mu\text{m}$  para o gesso grosso, 450  $\mu\text{m}$  para o gesso fino e 50  $\mu\text{m}$  para o bolo.

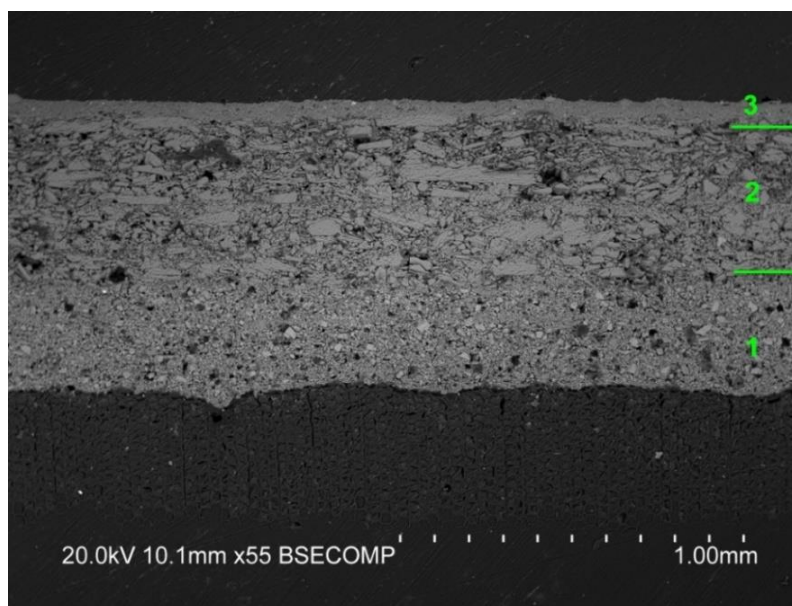


Fig. 21 – Imagem de SEM-BSE do corte estratigráfico recolhido do provete em que foram aplicadas as seguintes camadas: 1 – quatro estratos de sulfato de cálcio anidro; 2 - quatro estratos de sulfato de cálcio diidratado; 3 – quatro estratos de bolo vermelho.

## 5.2. SEM-EDS: ANÁLISE DE PADRÕES COM CERTIFICADO DE COMPOSIÇÃO:

Tal como referido no capítulo anterior, verificou-se que a remoção de C e O das tabelas de quantificação poderia introduzir alterações na proporção relativa dos elementos em menor concentração. Por essa razão, e antes de optar por manter ou remover esses elementos das tabelas, efetuaram-se alguns ensaios que serão apresentados em seguida.

A remoção de C e O traduziu-se em alterações mais significativas no caso das camadas de gesso, observadas através de uma maior diminuição do total analítico não normalizado relativamente ao que se verificou nas camadas de bolo. Esta diferença seria de esperar, uma vez que não apenas o O faz parte da composição, como pode haver carbonatos misturados com o gesso. Após a remoção de C e O, a proporção entre os restantes elementos e a ordem decrescente pela qual surgem na tabela de quantificação nunca é alterada no caso dos elementos maioritários como Al e Si, para o caso da camada de bolo, e Ca e S para camada de gesso. No caso dos elementos minoritários ou vestigiais, registaram-se alterações na concentração mássica relativa para elementos entre 0,02% e 0,25% na tabela inicial, e entre 0,39% e 1,95% após a remoção de C e O, embora entre valores aproximados.

O facto de se usar apenas os dados de uma fração da amostra (sem C e O) depois de calculadas as concentrações totais não deveria constituir um problema. Se, no entanto, o valor da concentração de um elemento muda de posição relativa na tabela consoante a presença ou ausência de C e O, significa que parte de um pico passou a ser erradamente relacionada com outro, o que pode corresponder a uma margem de erro significativa.

Embora sejam esperadas margens de erro elevadas nos resultados de quantificação obtidos por EDS para amostras com as características das analisadas neste estudo, e que estão principalmente relacionadas com a geometria da amostra e a topografia da superfície, o principal obstáculo residia no facto de se pretender utilizar as concentrações dos elementos minoritários e vestigiais para estabelecer comparações entre as diferentes amostras, nomeadamente através de métodos de tratamento estatístico.

A fim de avaliar as margens de erro envolvidas na análise semiquantitativa e, simultaneamente, suportar a decisão de manter ou remover o C e o O das tabelas de quantificação, fez-se a análise de 3 padrões com certificado de composição de entre os disponíveis no Departamento de Cerâmica da Universidade de Aveiro (UA). Os resultados fornecidos nos certificados foram obtidos através de WDS (Reference Standards for X-Ray Microanalysis, da MAC – Microanalysis Consultants Ltd, 1997). Selecionaram-se os padrões que apresentavam características mais parecidas com as dos minerais que se esperava encontrar nas camadas de bolo: ortóclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) e jadeite ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ). Não foi analisado nenhum sulfato ou carbonato por não constarem da lista de padrões disponíveis.

Apresentam-se em seguida os resultados da quantificação mássica normalizada calculada com e sem O (tabelas 7 a 9). Não foi possível avaliar o efeito da remoção de C uma vez que, por um lado, este elemento não faz parte da composição dos minerais e, por outro, a camada de deposição de C dos padrões não é detetada por ser muito mais fina comparativamente com as deposições feitas sobre as amostras das obras.

**Tabela 7 – comparação dos resultados de quantificação com e sem Oxigénio para o padrão ortóclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).**

Com Oxigénio					Sem Oxigénio				
Elemento	Certificado	EDS	Erro	Erro%	Elemento	Certificado	EDS	Erro	Erro%
Si	23,57	21,43	-2,14	-10,01%	Si	65,67	56,07	-9,60	-17,12%
Al	7,60	7,83	0,23	2,92%	Al	21,18	19,89	-1,28	-6,45%
Na	1,66	2,40	0,74	30,82%	Na	4,63	6,60	1,98	29,96%
K	3,00	5,95	2,95	49,57%	K	8,36	17,43	9,07	52,04%
Ca	0,06	0,00	-0,06		Ca	0,17	0,00		
O	64,10	62,39	-1,71	-2,75%	O				
	100	100				100,00	100,00		

No caso da ortóclase observa-se que, mantendo todos os elementos na tabela, o erro entre as medições feitas por EDS e os valores fornecidos no certificado é significativamente mais elevado no que respeita aos elementos em menor concentração. Mesmo no caso do O, que é um elemento leve, os valores obtidos através das duas técnicas são semelhantes. A concentração dos elementos minoritários, Na e K, foi sobrevalorizada nas medições de EDS, sobretudo no caso do K. O Ca, elemento vestigial, não chega a ser detetado por EDS.

Quando o O é removido a tendência é a mesma, porém com erros mais elevados para todos os elementos, exceto no caso do Na, em que o erro é ligeiramente inferior após a remoção do O.

**Tabela 8 – comparação dos resultados de quantificação com e sem Oxigénio para o padrão wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>)**

Com Oxigénio					Sem Oxigénio				
Elemento	Certificado	EDS	Erro	Erro%	Elemento	Certificado	EDS	Erro	Erro%
Si	23,93	20,30	-3,64	-17,91%	Si	40,93	34,33	-6,60	-19,23%
Ca	34,49	37,11	2,62	7,06%	Ca	58,99	65,27	6,28	9,62%
Fe	0,05	0,41	0,36	87,62%	Fe	0,09	0,41	0,32	78,86%
O	41,53	42,19	0,66	1,56%	O				
	100,0	100,0				100,00	100,00		

No caso da wollastonite, quanto mais elevada é a concentração mais próximos são os valores entre as medições feitas por EDS e os valores fornecidos pelo certificado e, consequentemente, menor é o erro. O elemento minoritário Fe é sobrevalorizado nas medições de EDS, seguindo a tendência observada no caso anterior para o Na e para o K.

Quando o O é removido, também neste caso se verificam erros maiores para todos os elementos, exceto no caso do Fe em que o erro é maior quando se contabiliza o O. Em qualquer dos casos, sobressai a diferença entre os valores do certificado e aqueles obtidos por EDS para o Fe, embora se verifique que não há variação entre as medições de EDS com e sem O.

**Tabela 9 – comparação dos resultados de quantificação com e sem Oxigénio para o padrão jadeíte (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)**

Com Oxigénio					Sem Oxigénio				
Elemento	Certificado	EDS	Erro	Erro%	Elemento	Certificado	EDS	Erro	Erro%
O	46,71	49,47	2,76	5,58%	O				
Na	10,99	10,06	-0,93	-9,20%	Na	20,62	19,62	-1,00	-5,09%
Mg	0,22	0,29	0,07	22,68%	Mg	0,42	0,89	0,47	52,91%
Al	12,93	13,36	0,43	3,21%	Al	24,27	26,70	2,43	9,12%
Si	28,52	26,31	-2,21	-8,38%	Si	53,52	51,76	-1,75	-3,39%
Ca	0,44	0,33	-0,11	-33,31%	Ca	0,82	0,66	-0,16	-25,03%
Fe	0,16	0,16	0,00	-0,04%	Fe	0,30	0,33	0,03	8,83%
Ti	0,02	0,01	-0,01	-88,34%	Ti	0,03	0,02	-0,01	-69,66%
K	0,01	0,00			K	0,02	0,01	-0,01	-77,42%
	100,00	100,00				100,00	100,00		

No caso da jadeíte não se verifica uma diferença tão evidente entre os erros associados às medições com e sem O. Com a remoção do O o aumento da concentração dos elementos parece mais proporcional comparativamente com o que se verificou nos padrões analisados anteriormente. Em qualquer dos casos, no entanto, os erros são tendencialmente mais elevados nos elementos detetados em menor concentração, excetuando-se o Fe em que a diferença entre o valor do certificado e o valor medido por EDS é quase irrelevante.

Face ao conjunto de resultados apresentado, verifica-se que para estes padrões a quantificação do O está associada a uma margem de erro relativamente baixa, tal como

sucede, de uma forma geral, com os elementos maioritários, o que sugere um grau de confiança elevado em relação aos resultados obtidos por EDS para estes elementos.

Verificou-se que a remoção de O envolve geralmente erros mais elevados em relação aos valores dos certificados, o que levou à decisão de manter este elemento das tabelas de quantificação. Embora estes dados permitam apenas verificar o efeito de remoção do O, por uma questão de coerência optou-se por manter também o C. Além disso, há a vantagem de não ignorar elementos que sabemos estarem presentes nas amostras e ainda na deposição de C.

Independentemente das questões relacionadas com a decisão de manter ou não estes dois elementos nas tabelas de quantificação, em termos relativos os erros dos elementos minoritários e vestigiais são quase sempre superiores aos dos erros dos elementos maioritários. Por um lado, o efeito de matriz é mais significativo. Por outro, qualquer pequena diferença absoluta, quando é dividida por um valor de concentração que é reduzido, matematicamente dá origem a um valor de erro relativo muito elevado.

Através dos testes feitos sobre os padrões não é possível determinar até que ponto o que se verifica nas medições se reflete no caso das amostras das obras e das argilas usadas como referência, por razões relacionadas com a geometria e topografia da superfície anteriormente apontadas. Esta comparação constitui, no entanto, a única informação objetiva de que se dispôs para escolher o processo de tratamento dos resultados da análise química. Embora também não seja possível estabelecer um limite mínimo a partir do qual o valor das concentrações medidas por EDS introduz erros significativos, pode esperar-se, no entanto, uma margem de erro reduzida para as concentrações dos elementos maioritários determinantes na identificação do tipo de minerais presentes, como o Si e o Al no caso da camada de bolo (aluminossilicatos) e o Ca e o S no caso da camada de gesso (sulfato de cálcio). Os elementos que poderão fornecer pistas mais relevantes nomeadamente para a caracterização do tipo de aluminossilicatos presentes nas camadas de bolo e de outros minerais acessórios, como óxidos, sulfatos e carbonatos (K, Fe, Ti, Na, Mg, Ca e S), são os que correspondem a baixas concentrações mássicas. No que respeita a estes elementos os resultados dos testes sugerem que embora a análise qualitativa não deva ser posta em causa, as conclusões que é possível extrair através da relação estabelecida entre os diferentes elementos com base nos valores da sua concentração é relativamente limitada.

Deve acrescentar-se que, a fim de se evitar o efeito do contributo do C nas tabelas de quantificação ponderou-se repetir algumas análises em baixo vácuo, para o que deixaria de ser necessária a deposição de C. Porém, quando se considerou esta hipótese, a análise química estava concluída e, além disso, o equipamento da Universidade de Aveiro não permite essa possibilidade. Em futuros ensaios procurar-se-á explorar esta via que elimina a necessidade de polir mais do que uma vez os cortes, sempre que é necessário usá-los em mais do que uma técnica analítica, o que representa uma redução sucessiva da amostra disponível e, em alguns casos, a sua eliminação por completo.

### 5.3. SEM-EDS: ANÁLISE UNI E MULTIÁREA:

Tal como esclarecido anteriormente, o objetivo do uso do SEM-EDS foi o de obter informação sobre a composição química de cada camada de gesso, bolo e ouro, para o que se achou mais adequado recolher 1 espectro de área em cada camada de gesso e de bolo e uma média de 3 espectros de ponto no caso da folha metálica.

Na tentativa de perceber se os resultados seriam diferentes daqueles obtidos através de uma análise uniárea fez-se a comparação com a análise multiárea das camadas de gesso e bolo em cinco amostras. Tendo em conta a dimensão das camadas de gesso e bolo, optou-se por fazer 5 aquisições nas camadas mais espessas e apenas 3 quando a espessura era menor. Foi usada uma ampliação de 600 x para a camada de bolo e de 250 x para a camada de gesso, para garantir que os resultados diziam respeito estritamente a cada camada em análise.

As tabelas 10 a 14 resumem os resultados obtidos para as camadas de gesso fino das 5 amostras selecionadas:

**Tabela 10 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de gesso fino da amostra E20.**

Elemento	média (wt norm%)	desvio padrão (%)	coef. Variação (%)
C	55,44	1,27	2,30
O	25,38	0,70	2,77
Si	0,64	0,16	25,06
S	7,14	0,28	3,88
Ca	11,14	0,57	5,10
Al	0,21	0,07	33,22

**Tabela 11 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de gesso fino da amostra E47.**

Elemento	média (wt norm%)	desvio padrão (%)	coef. Variação (%)
C	35,20	2,27	6,45
O	40,35	2,08	5,16
Si	0,36	0,10	27,19
S	9,73	0,36	3,66
Ca	14,33	0,80	5,61

**Tabela 12 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de gesso fino da amostra E109.**

Elemento	média (wt norm%)	desvio padrão (%)	coef. Variação (%)
C	48,22	1,25	2,60
O	29,00	0,33	1,15
Si	7,80	0,69	8,84
S	11,76	0,69	5,88
Ca	3,22	0,27	8,38



**Tabela 13 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de gesso fino da amostra E64.**

Elemento	média (wt norm%)	desvio padrão (%)	coef. Variação (%)
C	27,24	1,53	5,62
O	43,41	0,83	1,90
Si	0,73	0,17	22,54
S	11,25	0,76	6,73
Ca	16,55	0,72	4,38
Al	0,82	0,07	9,01

**Tabela 14 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de gesso fino da amostra P73.**

Elemento	média (wt norm%)	desvio padrão (%)	coef. Variação (%)
C	12,47	1,58	12,65
O	47,97	1,78	3,71
Si	0,85	0,21	24,63
S	13,93	0,75	5,36
Ca	23,94	1,85	7,72
Al	0,62	0,11	17,10
K	0,20	0,03	14,13

Observa-se que o coeficiente de variação aumenta à medida que diminui a concentração de um elemento. Comparando o C e o O, no entanto, o coeficiente de variação é sempre inferior em relação ao O, o que pode relacionar-se com a interferência da deposição de carbono e da resina de envolvimento do corte estratigráfico.

No caso dos elementos minoritários ou vestigiais, como Al e Si, que se relacionam com a presença de silicatos na forma de impureza, o coeficiente de variação é mais elevado, o que se relacionará com a baixa concentração a que estão presentes e, provavelmente, com uma distribuição mais heterogênea na composição da amostra.

No que respeita às medições multiárea para as camadas de bolo, apresentam-se em seguida as tabelas 15 a 19 que resumem os resultados obtidos para as 5 amostras selecionadas:

**Tabela 15 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de bolo da amostra E20.**

Elemento	média (wt norm%)	desvio padrão (%)	coef. Variação (%)
C	28,23	1,10	3,89
O	38,08	0,58	1,52
Si	16,63	0,74	4,43
Al	10,95	0,53	4,85
K	1,02	0,02	2,10
Fe	3,55	0,36	10,18
Ti	0,42	0,05	11,67
Ca	1,12	0,37	33,28

**Tabela 16 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de bolo da amostra E47.**

Elemento	média (wt norm%)	desvio padrão (%)	coef. Variação (%)
C	29,36	1,24	4,22
O	43,48	0,40	0,92
Si	11,99	0,57	4,73
Al	8,53	0,61	7,19
K	1,03	0,23	22,48
Fe	3,91	0,80	20,36
Ti	0,4	0,06	14,94
Mg	0,34	0,02	5,26
Ca	0,49	0,18	35,83
S	0,45	0,14	31,09

**Tabela 17 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de bolo da amostra E109.**

Elemento	média (wt norm%)	desvio padrão (%)	coef. Variação (%)
C	24,51	2,15	8,76
O	40,27	1,80	4,46
Si	18,29	1,06	5,78
Al	12,21	0,95	7,77
K	1,33	0,12	8,79
Fe	2,58	0,38	14,54
Ti	0,34	0,04	12,24
Ca	0,36	0,11	29,80
S	0,11	0,03	27,08

**Tabela 18 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de bolo da amostra E64.**

Elemento	média (wt norm%)	desvio padrão (%)	coef. Variação (%)
C	16,20	0,25	1,55
O	47,20	0,08	0,18
Si	17,00	0,29	1,73
Al	12,52	0,18	1,46
K	1,11	0,15	13,81
Fe	4,09	0,30	7,31
Ti	0,52	0,02	3,51
Mg	0,32	0,02	6,53
Ca	0,86	0,32	37,51
S	0,17	0,03	17,93

**Tabela 19 - Desvio padrão e coeficiente de variação calculados para as concentrações mássicas normalizada dos elementos detetados na camada de bolo da amostra P73.**

<b>Elemento</b>	<b>média (wt norm%)</b>	<b>desvio padrão (%)</b>	<b>coef. Variação (%)</b>
<b>C</b>	24,19	<b>1,00</b>	<b>4,12</b>
<b>O</b>	43,66	<b>0,44</b>	<b>1,02</b>
<b>Si</b>	14,08	<b>1,46</b>	<b>10,35</b>
<b>Al</b>	9,03	<b>0,48</b>	<b>5,29</b>
<b>K</b>	1,43	<b>0,21</b>	<b>14,71</b>
<b>Fe</b>	2,84	<b>0,05</b>	<b>1,88</b>
<b>Ti</b>	0,50	<b>0,08</b>	<b>16,04</b>
<b>Mg</b>	0,32	<b>0,02</b>	<b>7,03</b>
<b>Ca</b>	3,34	<b>0,81</b>	<b>24,18</b>
<b>S</b>	0,33	<b>0,04</b>	<b>13,23</b>
<b>Cl</b>	0,28	<b>0,07</b>	<b>23,47</b>

Os coeficientes de variação calculados para o C e o O na camada de bolo seguem a mesma tendência do que foi observado para a camada de gesso.

Os coeficientes de variação associados aos elementos maioritários, Si e Al, são geralmente baixos e comparáveis ao que se observou para o caso do Ca e do S nas camadas de gesso.

Os elementos determinantes para a caracterização do tipo de silicatos presentes na amostra (K, Mg, Fe, Ti) apresentam coeficientes de variação em geral duas a três vezes superiores aos dos elementos maioritários, o que se relaciona com a sua baixa concentração.

Os coeficientes de variação mais elevados correspondem aos elementos que se associam à presença de gesso (Ca e S), presente em concentração mais variável, o que sugere uma adição intencional que será objeto de discussão mais detalhada no subcapítulo seguinte.

Face ao exposto, e embora se tenha verificado que o coeficiente de variação é, de uma maneira geral, maior à medida que a concentração dos elementos diminui, considerou-se que os valores permitem considerar aceitável a utilização dos resultados obtidos para apenas uma área por cada camada de gesso e bolo para efeitos de quantificação, por ser representativa das análises feitas em modo multiárea.

Esta análise evidencia, no entanto, os erros mais elevados que estão associados aos valores de concentração mais reduzidos.

#### **5.4. A DETEÇÃO DE GESSO NAS CAMADAS DE BOLO:**

Tal como referido anteriormente os resultados da análise química sugerem a presença de gesso nas camadas de bolo. Embora o polimento dos cortes em resina tenha sido sempre efetuado paralelamente à orientação das camadas, considerou-se a possibilidade de ter ocorrido o arrastamento de partículas de gesso para a camada de bolo. No entanto, uma vez que as concentrações mássicas de Ca e S eram semelhantes na maioria das amostras, colocou-se a possibilidade de o gesso ter sido intencionalmente adicionado ao bolo, em

pequenas quantidades, seguindo-se algumas das recomendações constantes de documentos históricos identificados no capítulo 2.

Com o objetivo de averiguar a origem do Ca e do S detetados nas camadas de bolo efetuaram-se dois testes. O primeiro consistiu na análise por EDS da superfície da camada de bolo numa porção excedente de uma amostra erudita (E64) e de uma amostra popular (P73), não englobada em resina, de que foi possível remover mecanicamente a folha de ouro. O segundo baseou-se na preparação de três provetes em tábua de madeira previamente encolada e engessada.

A tabela 20 resume os resultados da análise química (concentrações mássicas normalizadas) obtidos para os cortes e para a superfície da camada de bolo das porções não englobadas das mesmas amostras:

**Tabela 120 - Resultados de EDS (concentração mássica normalizada) obtidos para os cortes e para as superfícies das camadas de bolo das amostras E64 e P73.**

(wt norm %)	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl
<b>E64 BOLO_CORTE</b>	12,48	9,2	3,25	0,15	0,8	0,54	0,31	0,03	
<b>E64 BOLO_SUPERFICIE</b>	17	12,51	4,09	0,32	1,11	0,86	0,51	0,16	
<b>P73 BOLO_CORTE</b>	<b>14,46</b>	<b>10,94</b>	<b>2,65</b>	<b>0,50</b>	<b>1,12</b>	<b>2,13</b>	<b>0,37</b>	<b>0,18</b>	<b>0,09</b>
<b>P73 BOLO_SUPERFICIE</b>	<b>14,08</b>	<b>9,02</b>	<b>2,84</b>	<b>0,31</b>	<b>1,43</b>	<b>3,34</b>	<b>0,50</b>	<b>0,33</b>	<b>0,28</b>

É possível verificar que, embora as diferenças entre as concentrações mássicas de S e Ca possam, em termos relativos, ser consideradas significativas, os valores não aumentam quando a medição é feita a partir do corte. A interpretação da deteção de S e Ca como tendo origem no arrastamento de partículas durante o polimento dos cortes não parece, por isso, provável.

Para averiguar a ocorrência de possíveis alterações nos resultados da análise química provocadas pelo polimento das amostras usaram-se ainda três bolos com composição conhecida, aglutinados em cola proteica e aplicados sobre a tábua engessada referida anteriormente. Para o efeito usou-se o mesmo bolo identificado no subcapítulo 5.1. (BAV), previamente analisado por SEM-EDS, em que não foi detetado S nem Ca. No primeiro provete o bolo foi preparado sem aditivos, no segundo adicionou-se 4% de gesso em massa e no terceiro 10%. Para calcular a concentração de gesso a adicionar, usaram-se as concentrações mássicas medidas por EDS sobre as camadas de bolo das amostras das obras. Utilizou-se o valor de S e multiplicou-se pelo respetivo fator de conversão uma vez que o Ca, por poder estar associado a outros minerais, deturparia mais significativamente os resultados. Estes cálculos conduziram a valores médios de 4% de gesso para o grupo do Porto e 10% de gesso para o grupo rural.

Recolheram-se amostras dos três provetes para preparação de cortes estratigráficos e fez-se a respetiva análise por EDS. O resumo dos resultados (concentrações mássicas normalizadas) é apresentado na tabela 21:

**Tabela 21 - Resultados de EDS (concentração mássica normalizada) obtidos para os 3 provetes de bolo.**

(norm wt %)	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	norm at% Ca/S
<b>BAV</b>	14,20	10,02	5,91	0,60	1,25	-	0,45	-	-
<b>BAV + 4 % gesso</b>	18,81	10,01	8,13	-	1,70	1,01	0,63	0,73	1,10
<b>BAV + 10 % gesso</b>	12,47	7,93	6,04	0,14	1,23	2,24	0,41	1,57	1,13

Embora os três provetes tenham sido todos aplicados sobre uma superfície de gesso, no primeiro caso, em que não foram usados aditivos, não se deteta Ca nem S, pelo que, mais uma vez, não parece provável que a deteção nas amostras das obras se deva ao arrastamento de partículas da preparação branca durante o polimento.

Embora minerais de cálcio como calcite, gesso e anidrite possam, por vezes, fazer parte da composição de algumas argilas, estes ensaios sugerem que a deteção sistemática de Ca e S nas camadas de bolo das amostras das obras, que será apresentada no capítulo seguinte, pode ser interpretada como uma mistura intencional de gesso. Considerando os dados de alguns estudos publicados, as concentrações de Ca e S que se registam quando esses minerais ocorrem naturalmente na composição de uma argila são vestigiais (Coroado 2000; Ferraz 2004) e geralmente inferiores à média das concentrações detetadas nas camadas de bolo das amostras das obras.

## 5.5. REFERÊNCIAS DE GESSOS BRANCOS RECOLHIDOS DE DEPÓSITOS PORTUGUESES:

Com o objetivo de esclarecer em que medida se poderiam retirar conclusões com base no cálculo das razões elementares entre Ca e S para averiguar a eventual associação de Ca a minerais acessórios como carbonatos presentes como impurezas nas camadas de gesso, fez-se a análise química e mineralógica de duas amostras de gesso branco provenientes de Leiria e de Óbidos, respetivamente (figuras 22 e 23).



Fig. 22 - Amostra de gesso branco disponibilizada pelo LNEG e proveniente de Carpalhosa (Leiria). Identificada como selenite.



Fig. 23 - Amostra de gesso branco disponibilizada pelo LNEG e proveniente de Caxinas (Óbidos).

Nos espectros de EDS apenas se identificam Ca e S, além do C e do O (figuras 24 e 25):

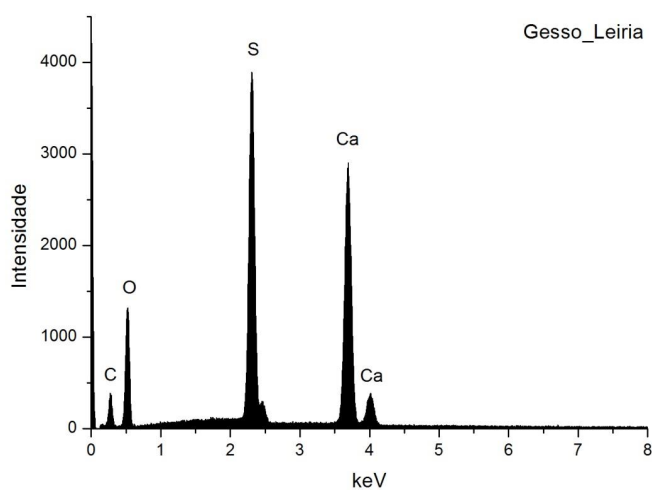


Fig. 24 – Espectro de EDS da amostra de gesso de Leiria.

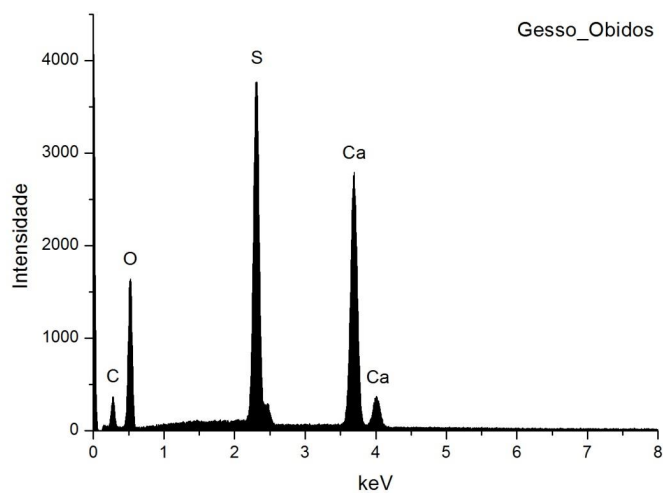


Fig. 25 – Espectro de EDS da amostra de gesso de Óbidos.

A razão atômica entre Ca e S é de 1,14 na amostra de Leiria e de 1,07 na amostra de Óbidos. O valor calculado para a amostra de Leiria poderia sugerir a presença de carbonatos, para além do gesso. No entanto, nos difratogramas obtidos para as mesmas

amostras apenas se deteta gesso e ainda quartzo no caso do gesso de Leiria (figuras 26 e 27):

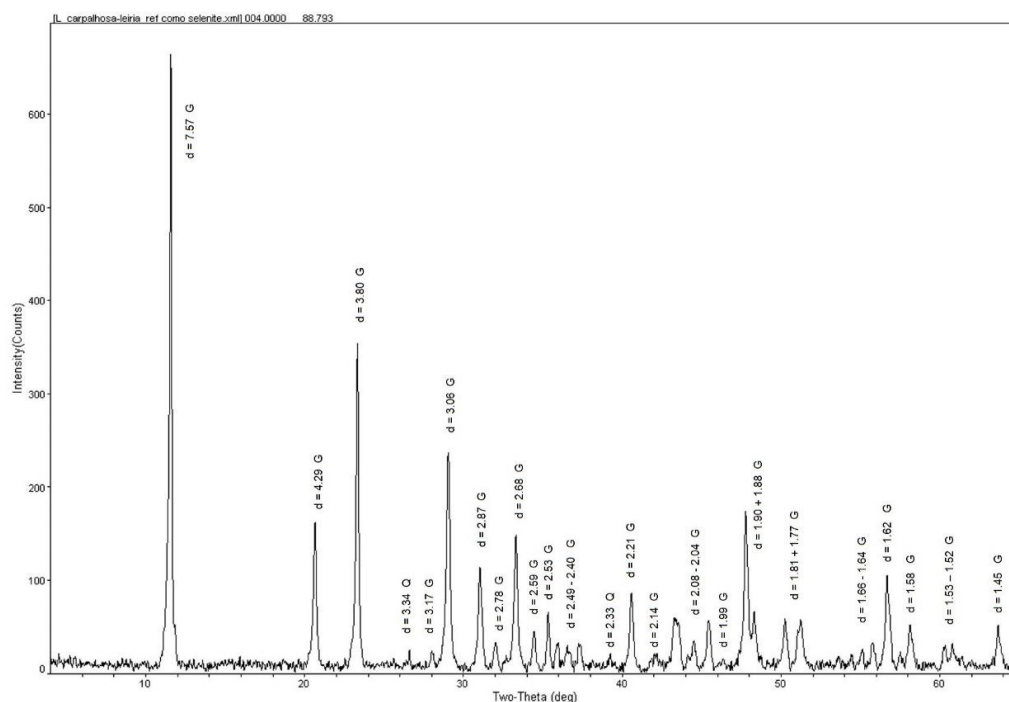


Fig. 26 – Difratoograma da amostra de gesso de Leiria. Identificam-se sobretudo gesso (G) e dois picos de quartzo (Q) de baixa intensidade, presente na forma de impureza.

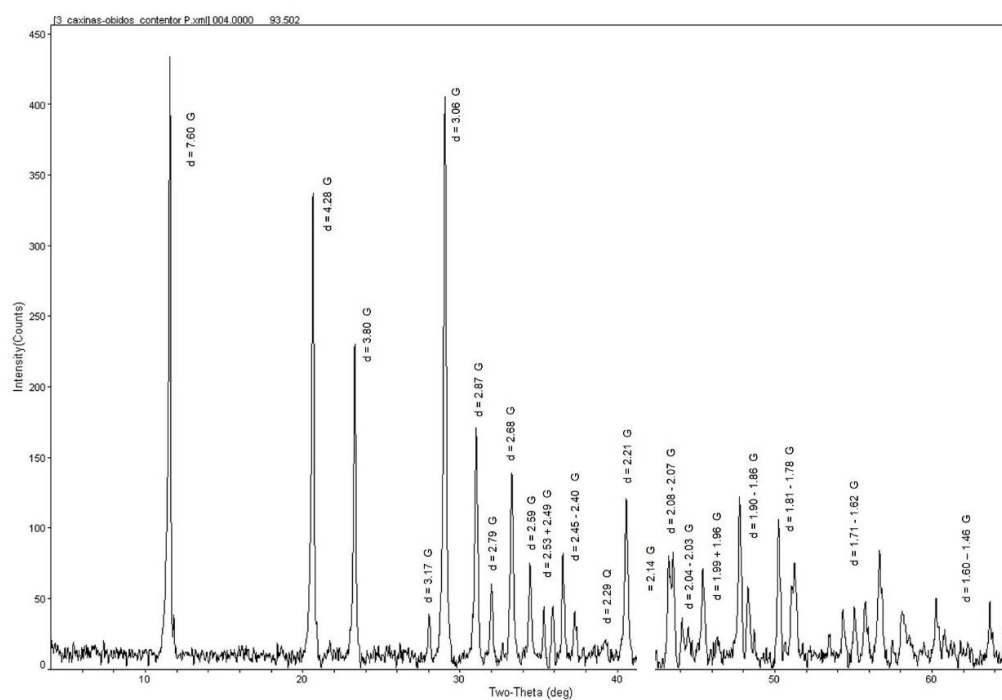


Fig. 27 – Difratoograma da amostra de gesso de Óbidos. Identifica-se apenas gesso (G).

Tendo em conta o facto da análise química ter sido feita sobre as amostras em pó, por um lado, e de os limites de deteção na análise de XRD serem elevados para fases minoritárias, por outro, não é possível descartar a possibilidade de existência de carbonatos, ainda que em concentração vestigial. No caso de os resultados das análises das amostras das obras se aproximarem destes resultados, apenas se pode concluir que o gesso utilizado seria de boa qualidade, sendo possível que o Ca esteja também associado a carbonatos. Na impossibilidade de se estabelecer um limite médio, considera-se a possibilidade da presença acessória de carbonatos quando a razão Ca/S é superior a 1,1, embora não seja possível garantir a sua ausência quando o valor é inferior.

## **5.6. ENSAIOS COM ARGILAS USADAS COMO REFERÊNCIA. ELABORAÇÃO DE PROVETES E RESPECTIVOS RESULTADOS ANALÍTICOS:**

Tal como referido no capítulo anterior a caracterização das amostras em estudo foi acompanhada da análise química e mineralógica de quatro argilas de origem e composição conhecidas.

Para além de proporcionarem a obtenção de resultados analíticos que pudessem ser comparados com os das obras em estudo, com estas referências foram ainda preparadas várias séries de provetes com o objetivo de responder a duas questões fundamentais levantadas durante a interpretação dos resultados das obras: por um lado, pretendeu-se identificar quais as propriedades químicas, mineralógicas e tecnológicas que permitem selecionar uma argila para desempenhar a função de bolo; por outro, procurou-se averiguar se a composição dos aglutinantes introduz interferências nos resultados analíticos.

Para além das argilas usadas como referência selecionaram-se dois bolos secos disponíveis no mercado (por oposição aos que são comercializados em pasta aquosa, com aditivos de natureza desconhecida) para estabelecer comparações quanto à sua composição e fração granulométrica. Um deles foi o bolo BAV, anteriormente identificado, e o segundo outro bolo vermelho também de origem alemã (BLATT).

Este subcapítulo inicia-se com uma breve contextualização geológica dos depósitos de onde são provenientes as quatro referências de argila, segundo publicações consultadas em que se apresentam os resultados do seu estudo sistemático. Em seguida apresenta-se a síntese dos resultados analíticos obtidos no âmbito deste trabalho e que, sempre que considerado apropriado, serão comparados com os que foram obtidos para os bolos comerciais referidos. Por fim, descreve-se a metodologia seguida para a execução dos provetes e respetivos resultados observados com vista a responder às duas questões formuladas anteriormente.

O conjunto de todos os resultados analíticos obtidos com base nos materiais usados como referência encontram-se no anexo **A II** (páginas 710 a 758).



### 5.6.1. Referências de argilas portuguesas. Breve caracterização geoquímica baseada em estudos publicados:

#### ALVARÃES (ALV)

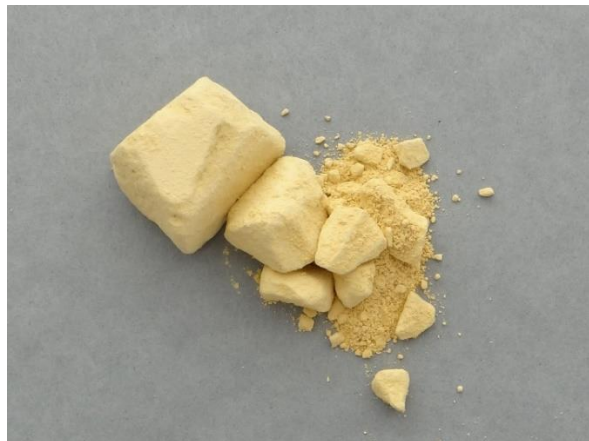


Fig. 28 - Argila caulinítica de Alvarães, também designada por argila vermelha de Alvarães, por ser a mais escura de entre as extraídas naquela exploração.

Os depósitos de caulino sedimentar e residual de Alvarães inserem-se na bacia Tectono-Sedimentar de Alvarães e têm origem na caulinização de granitoides (Ferraz 2004, 64-65). Os depósitos arenítico-argilosos são constituídos por dois horizontes bem diferenciados: um superior de “barro branco”, constituído por areia, cascalho e areia caulinífera, com intercalações de *ball-clay* de cor branca acinzentada; um inferior de “barro vermelho”, constituído por argila e areia vermelhas. O granito coberto pelos depósitos sedimentares está fortemente meteorizado, resultando na formação de depósitos de caulino residual (Ferraz 2004, 78-79).

A argila usada como referência corresponde à argila vermelha ou comum (figura 28). A fração  $<63\ \mu\text{m}$  é constituída por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que aumenta a sua concentração à medida que diminui a granulometria, e de  $\text{SiO}_2$ , com o comportamento inverso. Regista-se uma presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  significativa e uma menor concentração de  $\text{K}_2\text{O}$ .  $\text{MgO}$  e  $\text{TiO}_2$  são componentes minoritários. Os restantes óxidos ( $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) são vestigiais (Ferraz 2004, 216). A relativa abundância de Ti tem origem maioritariamente na ocorrência de anatase e minoritariamente na presença deste elemento na estrutura da caulinite (Ferraz 2004, 217). Os caulinos sedimentares apresentam geralmente teores mais elevados ( $> 1\%$ ) de  $\text{TiO}_2$  (sob a forma de anatase e rútilo) e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (sob a forma de hematite, goethite e limonite) do que os caulinos residuais (Gomes 1989, 337). Na análise mineralógica identifica-se a caulinite e o quartzo como componentes principais. Como componentes minoritários surgem feldspato potássico e plagioclase, goethite e anidrite (Ferraz 2004, 223). A caulinite apresenta valores de desordem estrutural muito elevada (Ferraz 2004, 226).

## **TAVEIRO (TAV)**



Fig. 29 - Argila ilítico-caulinítica de Taveiro.

As argilas de Taveiro, extraídas de depósitos de origem fluvial, lacustre do plio-pliostocénico e plistocénico, respetivamente, são argilas comuns que se inserem na formação Mondego - Barracão/Pombal (Gomes 2003).

Nesta região podem distinguir-se duas unidades estruturais: um nível inferior argiloso avermelhado, intercalado com arenitos esbranquiçados com um conglomerado rico em restos de vertebrados; um nível superior constituído por areias caulíniferas (Marques 2007, 15). A amostra analisada neste estudo (figura 29) tem cor avermelhada e corresponde à área RVL-52 (Reveles) do estudo efetuado por Marques (2007, 21), com aspeto compacto e teor de filossilicatos superior ao das restantes amostras do mesmo depósito (Marques 2007, 41-42). Na fração  $<63\ \mu\text{m}$  identifica-se quartzo e feldspatos alcalinos além dos filossilicatos. Os minerais argilosos identificados são caulinite, ilite e esmectite, sendo a ilite o mineral argiloso predominante (Marques 2007, 45-46).

## **BUSTOS (BUS)**



Fig. 30 - Argila vermelha de Bustos (BUS), essencialmente ilítica, com concentrações variáveis de caulinite e esmectite.

As argilas de Bustos são argilas cretácicas. Inserem-se no complexo Vouga - Aveiro-Ílhavo-Vagos e são constituídas por uma sucessão de argilas vermelhas e cinzentas esverdeadas, por vezes arenosas, variegadas em tons castanhos (figura 30), alternando com margas acinzentadas e com intercalações de calcários margosos, maioritariamente dolomíticos (Coroado 2000, 78).

No que respeita à composição mineral, na amostra total os minerais predominantes são o quartzo e os minerais argilosos. Regista-se a ocorrência de feldspatos em concentrações reduzidas, enquanto a anatase, dolomite, opala, siderite, zeólitos e gesso/anidrite são vestigiais. Na fração  $<2\ \mu\text{m}$  os minerais expansivos (esmectite, essencialmente cálcica, e interestratificados) são dominantes, diminuindo a sua concentração em direção ao topo do barreiro. A ilite é o segundo mineral argiloso mais abundante. O grau de cristalinidade dos minerais argilosos é baixo (Coroado 2000, 149-150).

### CHAVES (CH)

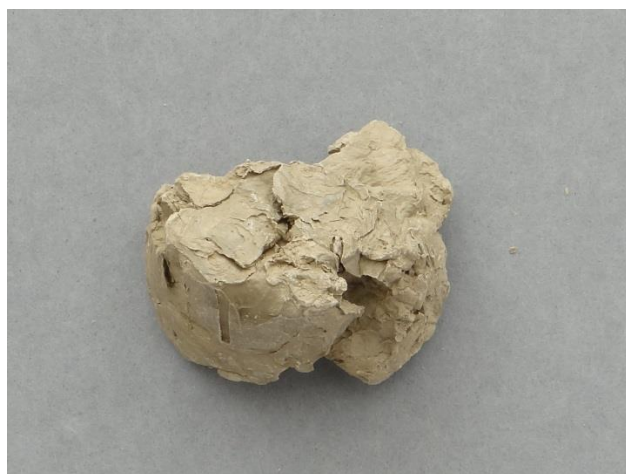


Fig. 31 - Argila verde de Chaves (CH), essencialmente esmectítica, com concentração de ilite ligeiramente superior à de caulinite.

Em Trás-os-Montes, os principais depósitos de argilas ocorrem em Chaves, Mogadouro, Miranda do Douro, Bragança e Macedo de Cavaleiros. Trata-se de sedimentos de carácter flúvio-estuarino, relacionados com rios. Ocorrem em lenticulas em depósitos de terraço fluvial do plio-pleistocénico ou, em alguns casos, do paleogénico. Na região de Chaves as argilas que são exploradas como matérias-primas cerâmicas apresentam uma composição mineral essencialmente constituída por quartzo, caulinite e esmectite, ocorrendo também ilite/moscovite, observando-se ainda a presença de feldspatos (Gomes 2003, 349-366). As rochas encaixantes são constituídas por xistos metamórficos, xistos grafitosos, liditos, quartzitos, diversos tipos de granito e algumas rochas filoneanas. (Grade e Moura 1982, 79-84).

## 5.6.2. Resultados da análise granulométrica, química e mineralógica

### 5.6.2.1. Análise granulométrica:

Usou-se a fração <63  $\mu\text{m}$  das quatro argilas de composição conhecida com o objetivo de verificar se a distribuição granulométrica poderia ser considerada adequada para posterior comparação dos resultados da análise química e mineralógica com os obtidos para as camadas de bolo das amostras das obras. Como termo de comparação usaram-se os dois bolos de origem alemã BAV e BLATT (figuras 32 e 33).



Fig. 32 – BAV. Bolo comercial constituído fundamentalmente por argila caulinitico-ilítica, proveniente da região da Baviera.



Fig. 33 – BLATT. Bolo comercial constituído fundamentalmente por argila caulinitico-ilítica, proveniente da Alemanha.

Pesaram-se 3,5 g de amostra a que se adicionou 50 ml de hexametáfosfato de Na a 1%. A suspensão foi colocada em ultrassons durante 30 segundos para dispersão das partículas. Fez-se a determinação da distribuição do tamanho do grão para diâmetros esféricos entre e 100  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , através do método de sedimentação por absorção de raios X com recurso a um equipamento Sedigraph 5100 Micrometrics.

A tabela 22 apresenta o resumo dos resultados:

Tabela 22 - Parâmetros granulométricos das argilas usadas como referência (ALV, TAV, BUS E CH) e de dois bolos secos comercializados atualmente (BAV e BLATT).

Argilas	< 2 $\mu\text{m}$ (%)	2-20 $\mu\text{m}$ (%)	20-63 $\mu\text{m}$ (%)	Diâmetro médio $\mu\text{m}$
ALV	51,2	38,2	10,6	1.52
TAV	54,5	42,2	3,3	1.05
BUS	59,2	30,5	10,3	0.13
CH	58,2	34,6	7,2	0.31
BAV	70,3	27,1	2,6	0.59
BLATT	91,8	7,6	0,6	0.41

Verifica-se que a fração  $<2\ \mu\text{m}$  é predominante, podendo todas as referências ser consideradas argilas plásticas, embora se registre uma frequência superior da fração  $<2\ \mu\text{m}$  no caso dos bolos comerciais BAV e BLATT.

As referências ALV e TAV (mais caulínicas) têm um diâmetro esférico médio superior ao das restantes argilas. As argilas BUS e CH, com uma proporção de esmectite que se prevê elevada, são as que apresentam diâmetro esférico médio mais reduzido. Os dois bolos comerciais apresentam valores intermédios.

Embora os parâmetros granulométricos dos bolos comerciais BAV e BLATT correspondam a um material mais refinado, optou-se por manter a fração  $<63\ \mu\text{m}$  para as referências de argilas de depósitos portugueses a usar em todas as técnicas analíticas.

Para suportar esta decisão usou-se uma placa de madeira previamente preparada com gesso sobre a qual foram aplicadas as quatro referências de argilas misturadas com cola proteica. Pretendia-se averiguar em que medida esta fração poderia dar origem a superfícies suficientemente lisas e brunidas para poderem desempenhar a função de bolo. Este ensaio será descrito na sequência dos resultados da análise química e mineralógica que será apresentada em seguida.

#### **5.6.2.2. Análise química. Comparação entre os resultados de XRF e EDS:**

A interpretação dos resultados da análise química através da concentração em óxidos é uma tradição na área das Geociências. A interpretação das concentrações elementares conduz aos mesmos resultados. A utilização dos dados em óxidos torna mais direta a comparação com estudos publicados sobre caracterização de depósitos de argilas, facilitando assim a sua interpretação. Como exercício comparativo confrontaram-se os resultados da análise química obtidos para a fração  $<63\ \mu\text{m}$  das argilas de depósitos portugueses através de XRF (concentrações mássicas em óxidos) com os de EDS (concentrações mássicas elementares). Para a conversão em óxidos dos dados de EDS começou-se por multiplicar a concentração mássica de cada elemento pelo coeficiente de conversão de cada óxido respetivo. Dividiu-se pela massa total dos elementos considerados para análise, excluindo o C e O e multiplicou-se o resultado por 100. A tabela 23 resume os resultados obtidos:

**Tabela 23 - Resultados de XRF e EDS da fração <63 µm das argilas usadas como referência (wt norm %).**

wt norm %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ClO <sub>2</sub>
<b>ALV (XRF)</b>	48.90	31.23	5.91	0.34	2.15	0.03	0.09	1.07	0.04	0.28	-
<b>ALV (EDS)</b>	49.03	40.96	6.20	1.03	1.88			0.89			
<b>TAV (XRF)</b>	69.15	16.88	4.38	0.77	1.75	0.16	0.12	0.89	0.04	0.13	0.02
<b>TAV (EDS)</b>	64.11	24.74	5.98	1.46	2.75			0.96			
<b>BUS (XRF)</b>	62.04	19.27	5.11	2.60	3.10	0.54	0.19	0.70	0.02	0.05	0.01
<b>BUS (EDS)</b>	64.07	22.62	5.56	3.83	3.32			0.59			
<b>CH (XRF)</b>	60.52	22.39	3.92	1.42	3.46	0.24	0.42	0.84	-	0.06	-
<b>CH (EDS)</b>	49.18	34.74	7.69	3.73	3.61			1.04			

Começando pelos valores da análise por XRF, a proporção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é marcadamente superior na amostra de Alvarães, o que sugere o predomínio de caulinite nesta referência. CH é a segunda amostra com maior proporção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As baixas concentrações de Fe sugerem que este elemento estará presente sobretudo na estrutura dos silicatos, embora possa ocorrer simultaneamente na forma de óxido.

O TiO<sub>2</sub> pode estar presente na estrutura da caulinite e na forma de anatase mas distribui-se de forma mais ou menos equivalente entre todas as amostras, sendo ligeiramente menos concentrado em BUS.

A deteção de K<sub>2</sub>O pode relacionar-se com a presença de ilite, moscovite e feldspato potássico. A sua concentração é maior em CH e BUS.

Os baixos teores de elementos de maior mobilidade (Ca, Mg, Na e K) levam a admitir um elevado grau de lixiviação no caso de ALV e TAV, tal como esperado em argilas predominantemente caulínicas.

O Na<sub>2</sub>O pode relacionar-se com a presença de plagioclase.

A maior concentração de CaO e MgO relacionar-se-á com a importância da esmectite na composição de BUS e CH.

A presença de SO<sub>3</sub> pode indicar a associação a CaO na estrutura de gesso presente como impureza, exceto na amostra CH. O P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> corresponderá à presença de impurezas na forma de fosfatos.

A caulinite será predominante em ALV; a ilite poderá estar presente em todas as amostras; a esmectite será um componente importante na composição de BUS e CH. A presença de feldspatos (representados por Na e K) será eventualmente mais significativa em BUS e CH.

Em relação aos resultados de EDS, verificou-se que são comparáveis no que respeita às concentrações dos componentes principais ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e ao teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , excetuando o caso de CH em que os valores diferem consideravelmente dos resultados obtidos por XRF. Os teores de  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{TiO}_2$  também são comparáveis. Pelo contrário, os teores de  $\text{MgO}$  não são comparáveis mas a concentração é mais elevada em BUS e CH, tal como verificado por XRF. Destaca-se o facto de os elementos minoritários Ca, Na, S, Cl e P não se detetarem na análise por EDS.

Na tabela 24 observam-se as concentrações mássicas elementares obtidas por EDS acompanhadas do cálculo da razão atómica entre Al e Si. Esta tabela representa o tipo de resultados disponíveis para a análise química das amostras das obras:

**Tabela 24 - Resultados de EDS obtidos para a fração <63  $\mu\text{m}$  das argilas usadas como referência (wt norm %).**

wt norm %	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	norm at% Al/Si
<b>ALV</b>	14.20	13.10	2.62	0.38	0.94	0.32	1.04
<b>TAV</b>	21.90	9.33	2.98	0.63	1.62	0.41	0.44
<b>BUS</b>	19.61	7.64	2.48	1.48	1.76	0.22	0.40
<b>CH</b>	9.65	7.53	2.20	0.92	1.23	0.26	0.81

A razão atómica entre Al e Si aponta para um predomínio de silicatos com estrutura 1:1 como os minerais argilosos do grupo da caulinite, evidente sobretudo na amostra ALV mas também na amostra CH, o que coincide com a interpretação dos dados de XRF.

O baixo teor de Fe, distribuído de forma mais ou menos equivalente entre as diferentes amostras, leva a sugerir a sua presença sobretudo como elemento que participa na estrutura dos silicatos.

Também nesta tabela se observa uma distribuição de Ti mais ou menos equivalente entre todas as amostras mas aparentemente mais reduzida em BUS e CH.

Através da leitura das concentrações mássicas não é evidente uma maior concentração de K em BUS e CH.

A concentração de Mg, embora reduzida, poderia sugerir uma maior concentração de esmectite nas argilas BUS e CH por comparação com o que se deteta em ALV e TAV.

Verifica-se que a observação dos resultados obtidos através de XRF e EDS conduz a interpretações semelhantes no que respeita à possibilidade de sugerir a presença de minerais argilosos e avaliar o predomínio de minerais do grupo da caulinite através do teor de Al. É possível ainda propor a presença de Fe na estrutura dos silicatos ou ainda como elemento constituinte de minerais acessórios através do valor da sua concentração.

Deteta-se a presença de Ti que pode participar na estrutura de minerais argilosos como a caulinite ou estar presente na forma de anatase. As principais diferenças residem no facto dos elementos minoritários não serem detetados por EDS, o que limita a possibilidade de propor a existência de outros minerais argilosos ou acessórios.

Através da comparação dos resultados verifica-se não existirem vantagens na conversão em óxidos das concentrações mássicas elementares obtidas por EDS.

Apenas para identificar as principais diferenças e semelhanças entre as quatro referências de argilas de depósitos portugueses e os dois bolos comerciais BAV e BLATT, apresentam-se as tabelas 25 e 26 que resumem os resultados de XRF e EDS:

**Tabela 25 - Resultados de XRF para as amostras BAV E BLATT (wt norm %).**

wt norm %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>BAV</b>	54,1	23,2	11,5	0,5	1,8	0,2	0,1	1,1	0,2	
<b>BLATT</b>	48,9	25,2	11,9	0,5	2,5	0,3	0,2	1,1	0,1	0,1

**Tabela 26 - Resultados de EDS para as amostras BAV E BLATT (wt norm %).**

wt norm %	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	At norm 100% Al/Si
<b>BAV</b>	14,20	10,02	5,91	0,60	1,25	0,45	0,73
<b>BLATT</b>	16,04	13,13	6,37	0,65	2,02	0,49	0,81

Verifica-se que os resultados de XRF são comparáveis aos obtidos para a referência ALV, sendo, no entanto, o teor de Fe cerca de duas vezes mais elevado no caso de BAV e BLAT, o que aponta para a presença de Fe na forma de óxido, para além de participar na estrutura dos minerais argilosos.

No que respeita aos dados de EDS, verifica-se mais uma vez que os elementos vestigiais não são detetados (Ca, Na, S e P). Tal como verificado através de XRF, os resultados podem considerar-se comparáveis com os obtidos para ALV, excetuando a concentração de Fe que também neste caso se verifica duas vezes mais elevada em BAV e BLATT. Os resultados sugerem estarmos perante duas argilas fundamentalmente caulínicas a que se junta um óxido de ferro que se presume ser, em parte, responsável pela cor vermelha.

### **5.6.2.3. XRD:**

A tabela 27 resume os resultados da análise mineralógica das referências de argila para a fração <63 µm:



**Tabela 27 - Resultados dos cálculos de semiquantificação para as fases cristalinas identificadas por XRD na fração <63 µm das argilas usadas como referência.**

Wt norm %	Ilite	Caulinite	Quartzo	Feldspato K	Feldspato Na	Hematite	Goethite	Anatase
ALV	26,3	41,7	18,8	10,5	2,0		0,8	vestigial
TAV	23,6	44,6	25,6	1,9	1,9	2,4		vestigial
BUS	48,4	43,2	6,8	0,7	0,9			
CH	45,9	9,4	29,0	8,1	7,6			vestigial

Tal como esperado, verifica-se um predomínio dos minerais argilosos em todas as amostras. Os restantes silicatos identificados são quartzo e feldspatos, registando-se ainda a presença de óxidos de ferro em ALV e TAV em baixa concentração. A anatase surge como componente vestigial em todas as referências excluindo BUS.

O mineral argiloso predominante é a caulinite em ALV e TAV e a ilite em BUS e CH. Os minerais expansivos que se presume integrarem a composição de BUS e CH não são detetáveis através dos difratogramas da fração <63 µm.

Com o objetivo de comparar os resultados com os obtidos para os agregados orientados preparados com a fração <2 µm seca à temperatura ambiente, refizeram-se os cálculos de semiquantificação considerando apenas a proporção dos minerais argilosos predominantes (tabela 28):

**Tabela 28 - Resultados dos cálculos de semiquantificação para os minerais argilosos identificados por XRD na fração <63 µm e <2 µm das argilas usadas como referência.**

	XRD_pós < 63 µm		XRD_lâminas <2 µm		
Wt norm %	Ilite	Caulinite	Ilite	Caulinite	Esmeectite
ALV	38,6	61,4	20,6	79,1	0,4
TAV	34,7	65,3	47,2	49,8	2,9
BUS	52,8	47,2	36,3	46,3	17,4
CH	83,1	16,9	26,0	47,7	26,2

Os resultados obtidos através dos difratogramas das frações <63 não permitem identificar os minerais expansivos mesmo quando a sua proporção relativa é significativa como sucede nos casos de BUS e CH.

Os agregados orientados permitem classificar ALV como uma argila predominantemente caulínica enquanto TAV é caulínico-ilítica. Ao contrário do que os difratogramas obtidos para a fração <63 pareciam sugerir, a caulinite é o mineral argiloso predominante também em BUS e CH, embora a ilite e a esmeectite estejam presentes em concentrações significativas.

Com a finalidade de identificar as principais diferenças e semelhanças entre as quatro referências de origem portuguesa e os dois bolos comerciais BAV e BLATT apresentam-se os respetivos resultados da análise mineralógica (tabela 29):

**Tabela 29 - Resultados dos cálculos de semiquantificação para as fases cristalinas identificadas na amostra total de BAV e BLATT.**

Wt norm %	Ilite	Caulinite	Quartzo	Feldspato Na	Hematite
<b>BAV</b>	15,5	48,8	21,5	-	14,2
<b>BLATT</b>	29,5	39,6	14,6	2,7	13,6

Através dos difratogramas obtidos para a amostra total identificam-se duas argilas fundamentalmente caulinitico-ilíticas. Os resultados são comparáveis com os obtidos para a fração <63 µm de ALV e TAV no que respeita aos minerais argilosos principais e à concentração de quartzo. No entanto, em BAV e BLATT não se verifica a presença significativa de feldspatos. Destaca-se sim a presença de hematite como um dos minerais responsáveis pela cor vermelha. Tal como sugerido pelos resultados da análise química, a concentração de óxidos de ferro é elevada comparativamente com o que se observa nas quatro referências portuguesas.

A tabela 30 apresenta os resultados obtidos para os agregados orientados:

**Tabela 30 - Resultados dos cálculos de semiquantificação para os minerais argilosos identificados por XRD na fração <2 µm de BAV e BLATT.**

Wt norm %	ILITE	CAULINITE
<b>BAV</b>	51,9	48,1
<b>BLATT</b>	53,0	47,0

Confirma-se que se trata de duas argilas caulinitico-ilíticas em que a proporção dos minerais argilosos principais é comparável ao que se observa em TAV.

#### **5.6.2.4. SR-XRD:**

A fração <63 µm das referências ALV, TAV, BUS E CH foi ainda analisada por SR-XRD. Pretendia-se assim verificar a qualidade dos resultados comparativamente com os obtidos através de XRD convencional. Verificou-se que através de SR-XRD é possível identificar os minerais argilosos predominantes e ainda fases presentes em concentração vestigial, como sucede com os minerais expansivos detetados em ALV e TAV, o que com recurso à XRD convencional só é possível através da análise de agregados orientados preparados com a fração <2 µm. A tabela 31 resume os resultados da semiquantificação calculada exclusivamente para os minerais argilosos detetados através dos difratogramas obtidos por SR-XRD para a fração <63 µm e dos difratogramas dos agregados orientados obtidos para a fração <2 µm analisados por XRD convencional:

**Tabela 31 - Resultados dos cálculos de semiquantificação para as argilas usadas como referência. Comparação entre os resultados obtidos para a fração <2 µm analisada por XRD e para a fração <63 µm analisada por SR-XRD.**

	XRD lâminas <2 µm			SR-XRD pós <63 µm		
	Illite	Caulinite	Esmectite	Illite	Caulinite	Esmectite
ALV	20,6	79,1	0,4	15,3	83,1	1,6
TAV	47,2	49,8	2,9	29,9	66,8	3,3
BUS	36,3	46,3	17,4	53,4	35,5	11,1
CH	26,0	47,7	26,2	39,6	22,0	38,4

Dada a impossibilidade de recorrer a outras técnicas de análise mineralógica para a caracterização das camadas de bolo nas amostras das obras, a SR-XRD constituiu o único meio disponível para a identificação dos minerais argilosos predominantes com vista à caracterização dos tipos de argilas usados para essa função.

#### **5.6.2.5. Aplicação de provetes sobre placa de madeira previamente preparada com gesso:**

As argilas ALV, TAV, BUS E CH foram aglutinadas em cola de pele de coelho, fornecida em grãos pela empresa Agar Agar. A cola foi preparada a uma proporção de 10 g para 100 ml de água destilada. Foram aplicadas com trincha 3 a 5 camadas de uma suspensão fluida até se atingirem espessuras equivalentes para as quatro preparações. Cada uma das aplicações foi posteriormente separada em duas áreas:

- 1) Sem tratamento;
- 2) Lixada e brunida.

Este ensaio teve por objetivo observar o comportamento das quatro argilas quando misturadas com cola proteica e aplicadas sobre tábua previamente engessada (figura 34). No que respeita exclusivamente à granulometria, e considerando o polimento e brilho acentuados que é possível obter, pode dizer-se que a fração <63 µm poderia ser aceitável para desempenhar a função de bolo. No que respeita às propriedades das argilas, observaram-se diferenças importantes, que estarão relacionadas com a sua composição mineralógica e distribuição do tamanho das partículas, e se refletem na maior ou menor facilidade de aplicação, retração durante a secagem e resistência ao polimento com lixa.

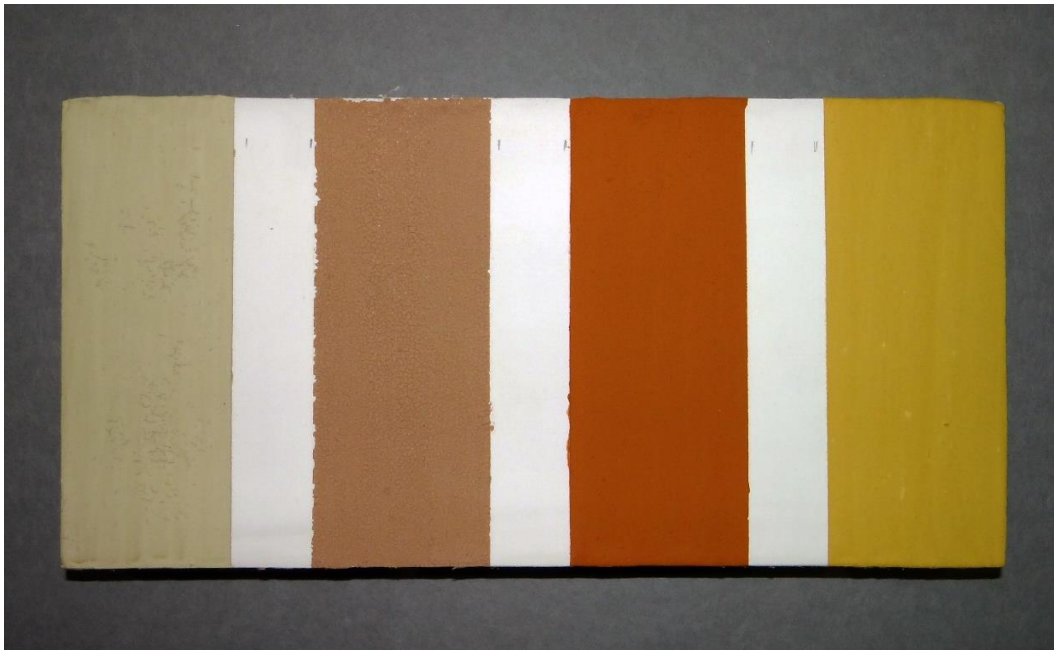


Fig. 34 – Provete em que foram aplicadas as quatro referências de argilas aglutinadas em cola de coelho. Da esquerda para a direita: CH, BUS, TAV, ALV; De cima para baixo: área sem tratamento e área brunida.

Verificou-se que ALV (predominantemente caulinítica) e TAV (caulinítico-ilitica) foram as únicas referências que permitiram obter camadas estáveis, resistentes mecanicamente e com superfícies lisas e homogêneas (figura 35). As duas argilas formam suspensões fluidas com menor volume de cola, oferecem baixa resistência à força exercida na sua aplicação e, por isso, permitem uma sedimentação concentrada que dá origem a camadas compactas e opacas. O facto de a distribuição granulométrica das partículas ser mais heterogênea contribui para essa compactação e, consequentemente, para uma maior resistência mecânica. A menor quantidade de água envolvida na sua preparação torna também a secagem mais rápida, o que aumenta a eficácia de todo o processo.

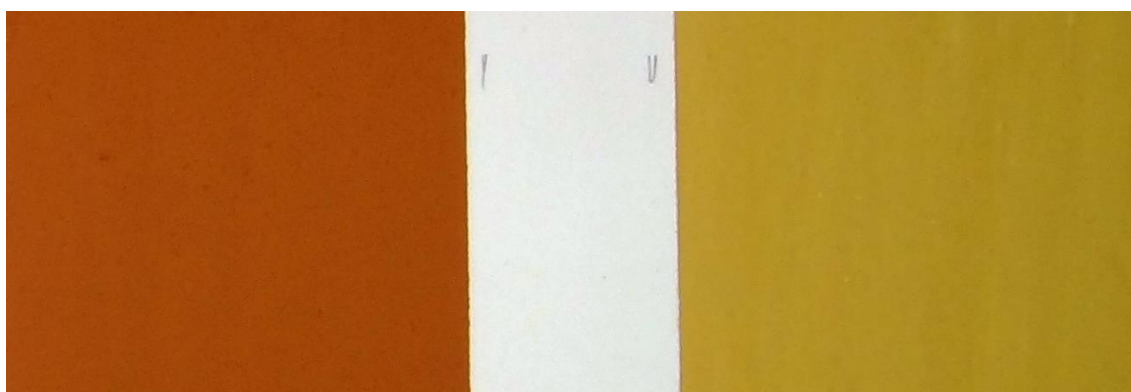


Fig. 35 - Pormenor do provete em que se evidencia a coesão das camadas das referências ALV e TAV antes do polimento.

Pelo contrário, BUS e CH, que contêm minerais expansivos na sua composição, sofreram fissuração durante a secagem, apesar da presença do aglutinante proteico, e não proporcionaram uma superfície tão polida e brilhante (figura 36).



Fig. 36 - Pormenor do provete em que se evidencia a fissuração das referências CH e BUS antes do polimento.

A esmectite predominantemente cálcica, que entra na composição das duas referências, requiere maior quantidade de água para fluir, pelo que BUS e CH necessitaram de maior volume de cola para obtenção de uma suspensão fluida, o que implica a diminuição da concentração de argila e aumenta o tempo necessário à secagem. Além disso, tende a flocular, o que origina a formação de camadas menos compactas e mecanicamente mais frágeis. Foi necessária a aplicação de um maior número de camadas para obtenção de uma superfície opaca, operação ainda dificultada pelo facto de as aplicações sucessivas implicarem o arrastamento de partículas das camadas subjacentes quando novamente sensibilizadas pela água. CH, a argila com maior concentração de esmectite, foi a que ofereceu menor resistência ao polimento, removendo-se facilmente com o movimento da lixa.

ALV, a argila mais caulínica, foi a que ofereceu maior resistência ao polimento. TAV poderá ser considerada a mais adaptável à função de bolo, devido à sua cor vermelha e ao facto de oferecer menor resistência durante o polimento com lixa comparativamente com ALV, o que facilitou a obtenção de uma camada igualmente resistente mas com a vantagem de envolver menos tempo e força até à obtenção de uma superfície lisa e brilhante.

Os resultados deste ensaio permitem suportar a proposta feita no capítulo 2. a propósito dos requisitos que uma argila usada em douramento deve ter, com base na exposição das suas propriedades mineralógicas: um bolo deverá corresponder a uma argila fundamentalmente caulínico-iltica sujeita a um cuidadoso processo de decantação para redução da proporção de outros silicatos não plásticos como quartzo e feldspatos.

#### **5.6.2.6. Preparação de provetes com as argilas de referência e diferentes aglutinantes:**

O objetivo dos ensaios que serão descritos em seguida foi fundamentalmente o de perceber se a composição dos diferentes aglutinantes usados na preparação das camadas de bolo ou tintas usados em douramento introduz interferência nos resultados da análise química e mineralógica. Antes da adição dos aglutinantes começou-se por preparar pastas à base de argila e água com viscosidade equivalente.

### Preparação das pastas de argila e água:

Com base na fração  $<63 \mu\text{m}$  pesaram-se 30 g de argila a que se adicionou 20 g de água destilada, de modo a obter uma consistência pastosa, homogênea, sem aglomerados de partículas, sem água livre e viscosa ao ponto de manter a forma quando se interrompia o movimento da espátula usada para homogeneizar a suspensão (figura 37). Para esta preparação teve-se em consideração a viscosidade média dos bolos comerciais atualmente vendidos em pasta. Como se esperava, nos casos de BUS e CH foi necessário adicionar maior quantidade de água para se obter o mesmo grau de viscosidade conseguido para ALV e TAV, devido à maior concentração de minerais expansivos.



Fig. 37 – Aspeto das referências durante a preparação das pastas aquosas

Em seguida foi medido o pH das pastas com elétrico portátil da marca Horiba Modelo: B-212. O valor de pH da água destilada medido à temperatura ambiente de  $18^\circ \text{C}$  era de 6,7 (tabela 32):

Tabela 32 - Valor de pH das pastas iniciais preparadas com água destilada até se obter consistência equivalente.

AMOSTRA	pH
ALV	5,5
TAV	6,4
BUS	7,6
CH	5,2



### Preparação das colas proteicas:

Foram preparadas colas à base de cartilagens (sobretudo de bovino), cola de pele de coelho e cola de pele de carneiro curtida com alúmen (pelica). Para as duas primeiras usaram-se colas fornecidas em grãos pela empresa *Agar Agar*. As colas de cartilagens e de coelho já são fornecidas desidratadas (figuras 40 e 41). Para a extração da cola de pelica usou-se uma pele de carneiro curtida com alúmen pelo Engenheiro Filipe Crispim, no Centro Tecnológico da Indústria dos Curtumes (CTIC), em Alcanena (figura 40).



Fig. 38 – Aspeto da cola de cartilagens fornecida pela empresa *Agar Agar*.



Fig. 39 - Aspeto da cola de pele de coelho fornecida pela empresa *Agar Agar*.



Fig. 40 – Aspeto da cola extraída de uma pele de carneiro curtida com alúmen. Observam-se vestígios de gordura à superfície.

A cola de cartilagens deveria representar a chamada “cola forte” referida no capítulo 2.. A cola de pele de coelho é atualmente uma das mais vulgarmente utilizadas em conservação e na preparação de camadas de bolo para douramento. Através do seu uso pretendia-se obter um adesivo com grau de aderência intermédio entre a cola de cartilagens e a cola de pelica. A pele de carneiro curtida com alúmen permite obter um material fino e flexível, imputrescível, através do qual se extrairia, segundo os documentos históricos, uma cola mais fraca. Comparativamente com a cola forte, obtida através da cozedura de peles, tendões e cartilagens de animais de grande porte, a cola de pelica deveria ser menos adesiva e mais flexível.

Para a extração da cola de pelica considerou-se o processo descrito no livro *Arte de fazer a colla forte* (Monceau 1799). A pele adquirida pesava 250 g e media 80 cm de comprimento e uma média de 65 cm de largura. Usaram-se cerca de 125 g de pele cortada em pequenos fragmentos, demolhados durante 24 horas em 750 ml de água destilada (figuras 41 e 42). Começou-se por cozer a pele sem deixar ferver, mexendo-se regularmente, em recipiente destapado, colocado diretamente sobre a fonte de calor. Ao fim de 3 horas optou-se por filtrar a cola para separá-la do resíduo sólido sem provocar a redução da concentração de água por evaporação. A cola resultante adquiriu um tom rosado, opaco, não translúcido (figuras 43 e 44). O resíduo sólido depois de seco pesava 12 g.

Estendeu-se a suspensão num tabuleiro revestido de folha de poliéster até gelificação por arrefecimento. Cortou-se a gelatina em várias placas que foram estendidas numa rede de polietileno, favorecendo o arejamento em ambas as faces e voltando as placas regularmente até à desidratação completa.

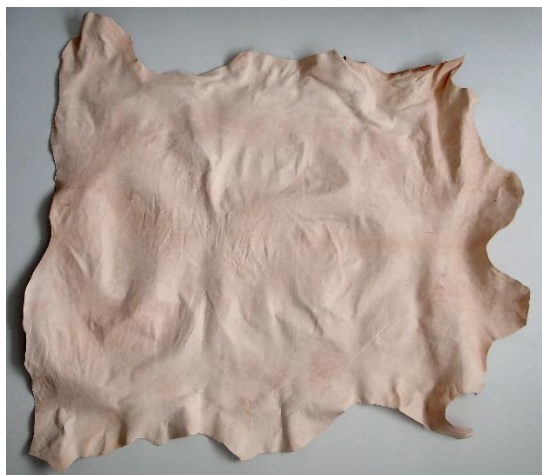


Fig. 41 – Pele de carneiro curtida com alúmen.



Fig. 42 – Fragmentos de pelica depositados imersos em água destilada por 24 horas.





Fig. 43 – Aspecto da cola durante a extração em recipiente pousado diretamente sobre a fonte de calor.



Fig. 44 – Aspecto da dispersão de cola e depósito sólido antes da filtragem.

Apesar de não ter sido observada durante a cozedura o surgimento de uma fase gordurosa ou de cor diferente à superfície, as placas de cola desidratada exibiam um filme de gordura. Supõe-se que este constrangimento, que teve como consequência a diminuição das propriedades adesivas da cola, se terá devido ao facto de a pele não ter sido submetida a lavagens repetidas com água previamente à sua extração. Os espectros de FTIR obtidos para a cola de cartilagens e de coelho exibem apenas bandas características de cola proteica, enquanto no espectro obtido para cola de pelica foram também detetados triglicéridos (figura 45).

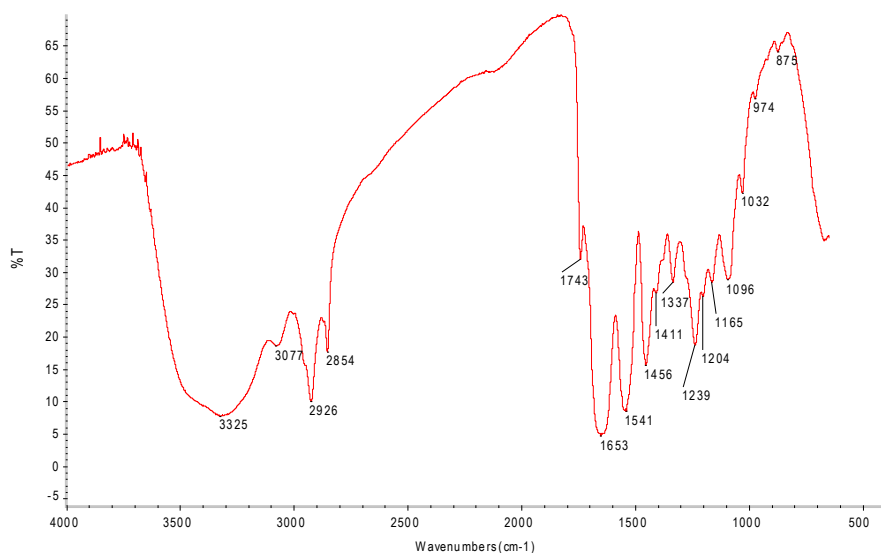


Fig. 45 - Espectro de  $\mu$ FTIR da cola de pelica.

Cola animal:

- 3314  $\text{cm}^{-1}$  – elongação N-H.
- 3080 a 2878  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.
- 1635  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O.
- 1537  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1455 a 1337  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H.

Triglicéridos:

2926  $\text{cm}^{-1}$  e 2864  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-H;

1743  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C=O em grupos éster;

1239  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-O (comum à amida III da cola).

1096  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-O.

Todas as colas foram preparadas numa proporção de 12 g de cola para 100 ml de água destilada. A maior concentração de cola comparativamente com a usada no provete descrito no subcapítulo **5.6.2.5.** deve-se ao facto de, neste caso, a mistura ter sido feita com base em pastas previamente preparadas com água, o que implicaria uma maior diluição da cola. Após algumas horas de imersão em água fez-se a diluição em banho-maria com o termostato regulado a 60° C. Mediu-se o pH das colas a quente, tendo-se verificado que a cola de pelica tem pH ácido, enquanto as colas de cartilagens e de pele de coelho apresentam valores próximos da neutralidade (tabela 33):

**Tabela 33 - Valor de pH das diferentes colas proteicas após diluição em banho-maria.**

Cola	Valor de pH medido a 60° C
Cartilagens	6,6
Pele de coelho	6,8
Pelica	3,6

Associa-se a maior acidez da cola de pelica ao agente de curtimenta à base de sulfato duplo de Al e K.

Compararam-se os valores de pH medidos para as pastas iniciais preparadas com argila e água e depois de misturadas com cola de coelho e cola de pelica. Verifica-se que não há alteração significativa nas preparações com cola de coelho, enquanto o valor desce para metade na presença de cola de pelica (tabela 34):

**Tabela 34 – comparação do valor de pH medido para as pastas iniciais de argila e água e após adição de cola de coelho e cola de pelica.**

	pH pasta inicial	pH pasta inicial + cola coelho	pH pasta inicial + cola pelica
ALV	6,1	6	3,2
TAV	7,2	6,9	3,9
BUS	8,4	8	4,7
CH	6,0	6,5	3,9

Em seguida, testou-se o efeito da introdução de um dente de alho em cada 100 ml de cola. Mediu-se o pH após cozedura durante 2 horas e repouso de 24 horas e verificou-se que o valor de pH não se altera.

No que respeita à viscosidade das colas proteicas, notou-se que a cola de coelho dá origem a dispersões de consistência mais viscosa comparativamente com as restantes, o que poderá relacionar-se com um maior peso molecular.

### **Preparação dos provetes para análise química e mineralógica:**

Com o objetivo de averiguar, finalmente, se existe interferência nos resultados da análise química e mineralógica provocada pelos aglutinantes prepararam-se vários provetes com base nas pastas aquosas iniciais, misturadas com as três colas proteicas identificadas e ainda com diferentes óleos secativos. Com os óleos secativos pretendeu-se simular, por um lado, a aplicação de mordentes sobre preparações proteicas (com e sem pigmentos secantes) e, por outro, o uso de óleos como aglutinantes principais de tintas usadas em vez de bolo em superfícies de ouro mate. A tabela 35 resume os componentes das 8 formulações preparadas para cada referência de argila ALV, TAV, BUS E CH:

**Tabela 35 – lista de provetes preparados com as argilas de referência e diferentes aglutinantes e respetivas abreviaturas.**

Pasta aquosa ao natural	_nat
Pasta aquosa aglutinada em cola de cartilagens	_b
Pasta aquosa aglutinada em cola de cartilagens e revestida com filme de óleo de linhaça cozido ( <i>stand oil</i> )	_bo
Pasta aquosa aglutinada em cola de coelho	_c
Pasta aquosa aglutinada em cola de coelho e revestida com filme de <i>stand oil</i> com adição de massicote	_cm
Pasta aquosa aglutinada em óleo de linhaça prensado a frio e secante comercial ( <i>Gold Size Tucano</i> )	_o
Pasta aquosa aglutinada em cola de pelica	_pel
Pasta aquosa aglutinada em cola de pelica e revestida com filme de <i>stand oil</i> com adição de massicote	_ppb

Cada uma das 8 formulações foi separada em duas partes (figura 46):

- Uma porção de cerca de 20 g foi estendida sobre folha de poliéster com espátula. Destinava-se a ser moída para análise por XRD de pós. Parte da preparação foi separada para análise química por EDS. Para agilizar o processo de evaporação da água e polimerização dos óleos secativos recorreu-se a estufa ventilada com termostato regulado a 40° C.
- A porção restante foi aplicada em 4 camadas aplicadas com pincel espatulado sobre lâmina de difração, sempre na mesma direção. Antes de cada nova aplicação aguardou-se a secagem da camada anterior. Nos casos em que se aplicaram mordentes oleosos sobre pastas à base de cola, seguiu-se a mesma direção. Estas camadas simulam as superfícies de camadas de bolo em que os minerais sofrem orientação preferencial provocada pelos movimentos de aplicação. Pretendia-se assim comparar os resultados de XRD obtidos para as lâminas com os obtidos para as mesmas preparações em pó.

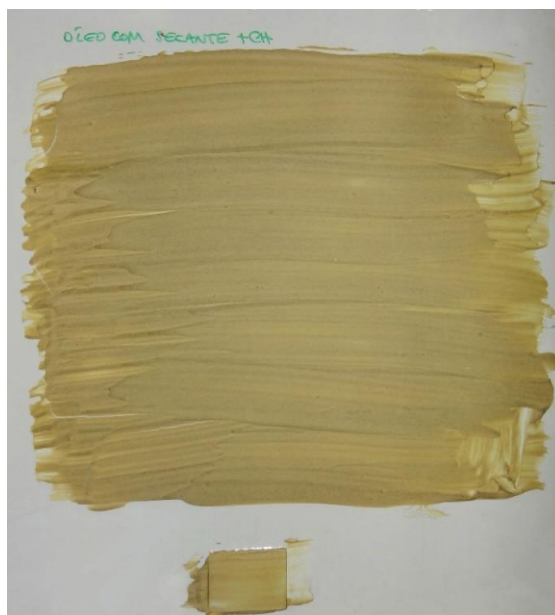


Fig. 46 – Aspeto de uma das formulações aplicadas sobre filme de poliéster destinada a análise por XRD de pós (em cima) e em lâmina de difração (em baixo).

Estas operações deram origem a 64 provetes diferentes (figura 47). Durante a sua preparação registaram-se as seguintes observações:

1. As formulações mais resistentes e que ofereceram maior resistência à moagem para XRD foram as preparadas com ALV.
2. A cola de pelica foi a que deu origem a camadas mais quebradiças, o que se atribui à presença de gordura, que diminuiu o poder adesivo.
3. Verifica-se que as preparações feitas com as argilas ALV e TAV são as que formam camadas mais homogêneas e opacas em qualquer dos aglutinantes e que secam/endurecem mais rapidamente em qualquer dos aglutinantes.
4. BUS e CH formam camadas mais translúcidas e difíceis de aplicar sucessivamente sem arrastar as anteriores. As argilas esmectíticas dão origem a preparações mais quebradiças em qualquer dos aglutinantes e tornam-se translúcidas após a aplicação dos mordentes oleosos. BUS revelou-se a mais frágil em qualquer dos casos, provavelmente devido ao reduzido tamanho das partículas.



Fig. 47 – Aspeto geral de uma das séries de provetes preparados com diferentes aglutinantes.

### Resultados da análise química:

A análise por EDS dos vários cortes estratigráficos representativos das várias formulações revelou resultados semelhantes na maioria das amostras. Recolheram-se espectros de área para todas as camadas de bolo e de ponto para as superfícies em que foram usados mordentes. Através dos espectros de ponto não se detetou Pb em nenhum dos casos, nem mesmo naquele em que se adicionou massicote, provavelmente devido ao facto dos secantes serem adicionados a baixa concentração.

As diferenças detetadas resumem-se às formulações em que se usou cola de pelica que registam um aumento das concentrações de Al, Fe, S e Cl, que se atribui ao agente de curtimenta usado e, provavelmente, à qualidade da água usada no processo (Cl). No caso de K as variações não são significativas. Nas amostras preparadas com cola de coelho há ainda a assinalar a deteção de Ca, que não se identifica na amostra ao natural nem na formulação com cola de pelica, e que sugere a possibilidade de terem sido usados ossos além da pele para a extração da cola (fosfato de cálcio), embora não tenha sido detetada a presença de P. Os resultados resumem-se na tabela 36 que se apresenta em seguida:

**Tabela 36 – Resultados de EDS (wt norm %) obtidos para os cortes dos provetes ao natural, aglutinados com cola de coelho e com cola de pelica.**

wt norm %	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl
ALV_NAT	14.20	13.10	2.62	0.38	0.94	-	-	0.32	-	-
ALV_COE	11.87	10.67	2.95	0.26	1.83	0.07	-	0.34	-	0.18
ALV_PEL	11.87	12.07	4.69	-	1.09	-	-	0.44	0.22	-
TAV_NAT	21.90	9.33	2.98	0.63	1.62	-	-	0.41	-	-
TAV_COE	16.93	5.40	2.98	0.27	1.20	0.30	-	0.46	-	-
TAV_PEL	16.27	8.51	4.33	0.56	1.86	-	0.31	0.49	0.30	0.27
BUS_NAT	19.61	7.64	2.48	1.48	1.76	-	-	0.22	-	-
BUS_COE	16.42	8.76	3.33	-	2.29	0.56	-	0.34	-	-
BUS_PEL	17.69	9.33	3.71	1.41	2.69	0.46	-	0.35	0.30	0.32
CH_NAT	9.65	7.53	2.20	0.92	1.23	-	-	0.26	-	-
CH_COE	15.43	9.18	3.08	0.88	1.84	0.31	0.59	0.28	-	-
CH_PEL	12.36	9.85	3.61	1.03	1.96	-	0.61	0.29	0.40	0.63

Estas variações afetam sobretudo as razões atômicas calculadas para os pares Al/Si geralmente usadas na interpretação dos resultados. No entanto, verifica-se que para a análise dos silicatos predominantes essa variação não introduz diferenças significativas (tabela 37):

**Tabela 37 – Razões atômicas calculadas para o par Al/Si nos cortes correspondentes à amostra ao natural, aglutinada com cola de coelho e com cola de pelica.**

Amostra	Al/Si (at norm %)	Amostra	Al/Si (at norm %)	Amostra	Al/Si (at norm %)
ALV_NAT	0.96	ALV_COE	0.94	ALV_PEL	1.06
TAV_NAT	0.44	TAV_COE	0.33	TAV_PEL	0.57
BUS_NAT	0.44	BUS_COE	0.5	BUS_PEL	0.57
CH_NAT	0.81	CH_COE	0.62	CH_PEL	0.79

Prevê-se, por isso, que esta variação possa ser mais evidente no caso das camadas de gesso, tal como se verifica em algumas das amostras identificadas nos anexos. A tabela 38 refere-se a uma acumulação pontual de cola num vazio da camada de gesso:

**Tabela 38 – Resultados da quantificação calculados para um espectro de EDS recolhido de um ponto de cola acumulada num poro da camada de gesso grosso da amostra E34.**

Wt norm 100%	Al	S	Ca	Cl	P	Mg	Si
<b>Gesso E34</b>	20,47	2,28	2,14	0,62	0,41	0,31	0,24

Assinala-se a concentração elevada de Al, o que poderá sugerir a utilização de cola de pelica nesta camada.

## **Resultados da análise mineralógica**

### **Análise por XRD das amostras em pó:**

Em nenhum dos difratogramas de pós se detetaram alterações significativas comparativamente com os resultados da amostra ao natural. A variação de intensidade registada em alguns picos foi interpretada como uma consequência da variação da concentração de algumas fases cristalinas nas diferentes porções de amostra usada, relacionada com a heterogeneidade dos depósitos e corresponde ao esperado com base no conhecimento prévio destas argilas.

Aparentemente os aglutinantes e pigmentos misturados em muito baixas concentrações não provocam alterações nos resultados mineralógicos obtidos através da XRD convencional.

Em seguida apresentam-se os difratogramas obtidos para as diferentes formulações preparadas com cada uma das quatro referências (figuras 48 a 51). No caso da referência ALV não se representa o difratograma da amostra ao natural por não ter sido possível prepará-la a partir do mesmo lote usado para os restantes provetes:

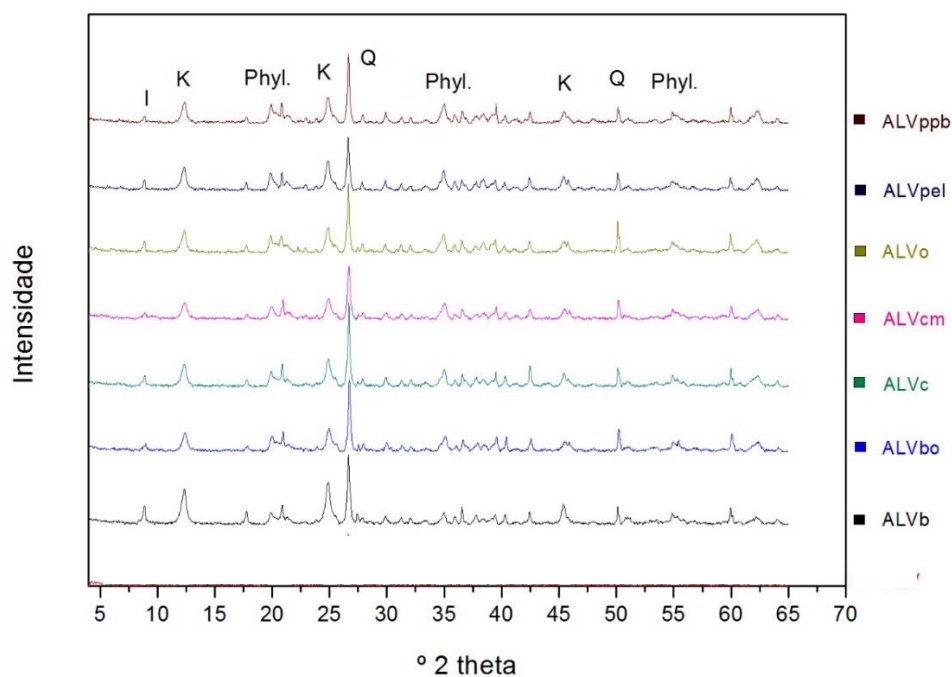


Fig. 48 – Sobreposição dos sete difratogramas obtidos para os pós preparados com as sete formulações com base na referência ALV . Identificam-se os minerais argilosos principais: ilite (I) e caulinite (K), quartzo (Q) e o somatório dos filossilicatos (Phyl).

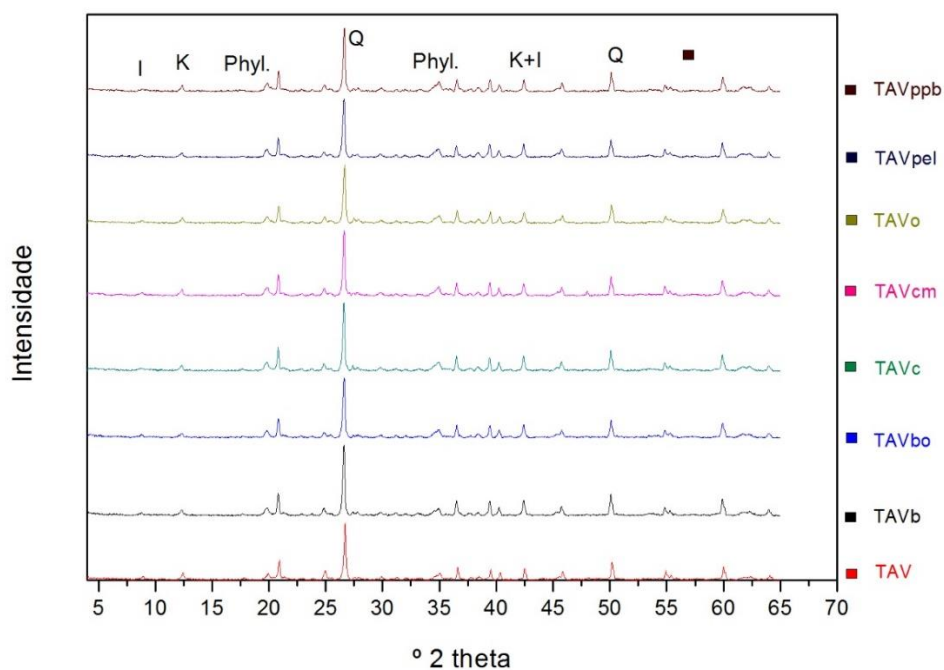


Fig. 49 – Sobreposição dos oito difratogramas obtidos para os pós preparados com as oito formulações com base na referência TAV . Identificam-se os minerais argilosos principais: ilite (I) e caulinite (K), quartzo (Q) e o somatório dos filossilicatos (Phyl).



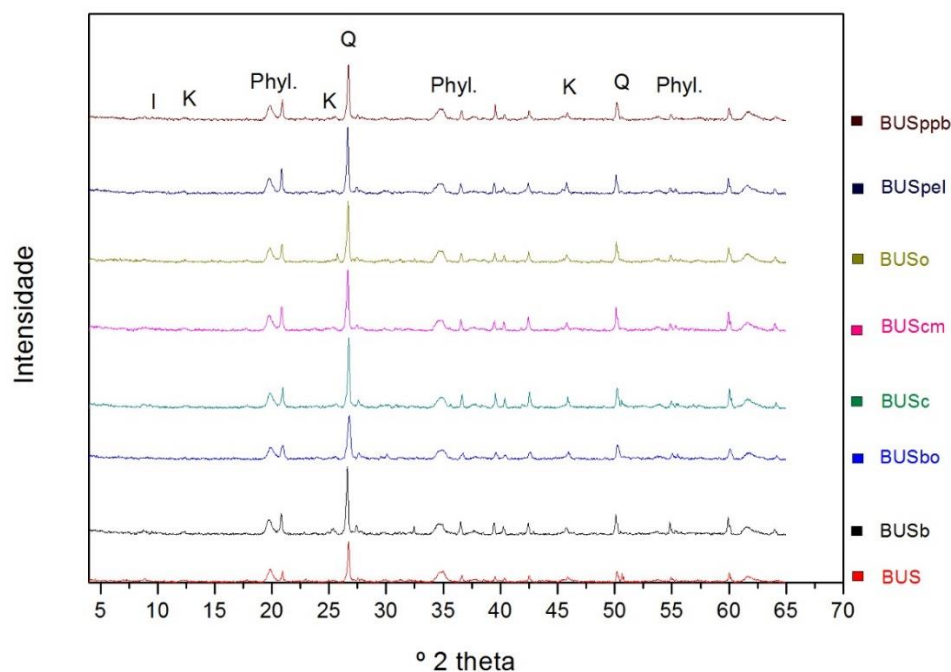


Fig. 50 – Sobreposição dos oito difratogramas obtidos para os pós preparados com as oito formulações com base na referência BUS. Identificam-se os minerais argilosos principais: ilite (I) e caulinite (K), quartzo (Q) e o somatório dos filossilicatos (Phyl).

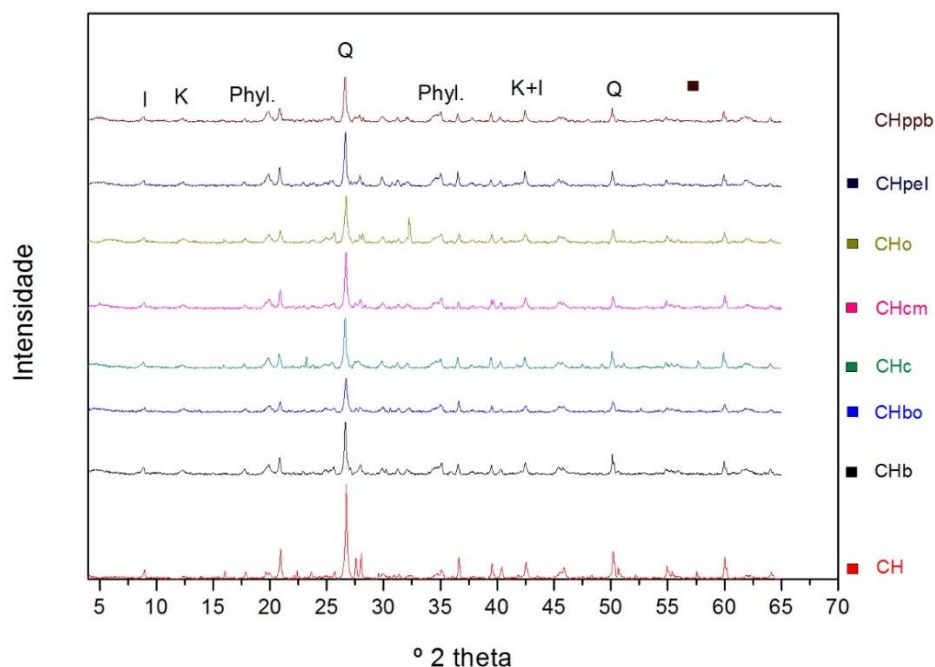


Fig. 51 – Sobreposição dos oito difratogramas obtidos para os pós preparados com as oito formulações com base na referência CH. Identificam-se os minerais argilosos principais: ilite (I) e caulinite (K), quartzo (Q) e o somatório dos filossilicatos (Phyl).

### Análise por XRD das amostras em lâmina:

Os difratogramas obtidos para as lâminas são quase todos semelhantes aos das amostras ao natural, o que sugere que o aglutinante não introduz interferência na identificação dos minerais argilosos predominantes.

No caso da amostra CH preparada com óleo (provete CHo), nota-se uma intensidade ligeiramente maior no pico da esmectite comparativamente com os que se verifica nas lâminas preparadas com outros aglutinantes, o que se terá devido a um fenómeno de solvatação.

Apresentam-se os difratogramas obtidos para as diferentes lâminas preparadas com cada uma das quatro referências (figuras 52 a 55). Também neste caso não se apresenta o difratograma da referência ALV ao natural por não ter sido possível prepará-la a partir do mesmo lote usado para os restantes provetes. No caso das referências TAV, BUS e CH os difratogramas das referências ao natural correspondem a um intervalo de ângulos mais curto por terem sido adquiridos numa etapa posterior do trabalho experimental.

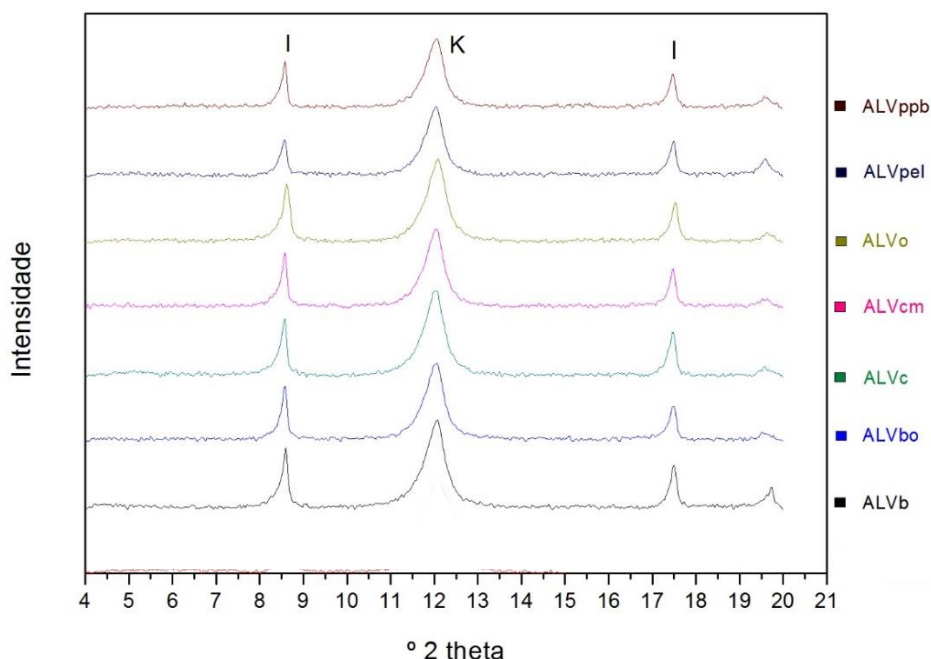


Fig. 52 – Sobreposição dos sete difratogramas obtidos para as lâminas preparadas com as sete formulações com base na referência ALV. Identificam-se os minerais argilosos principais: ilite (I) e caulinite (K).

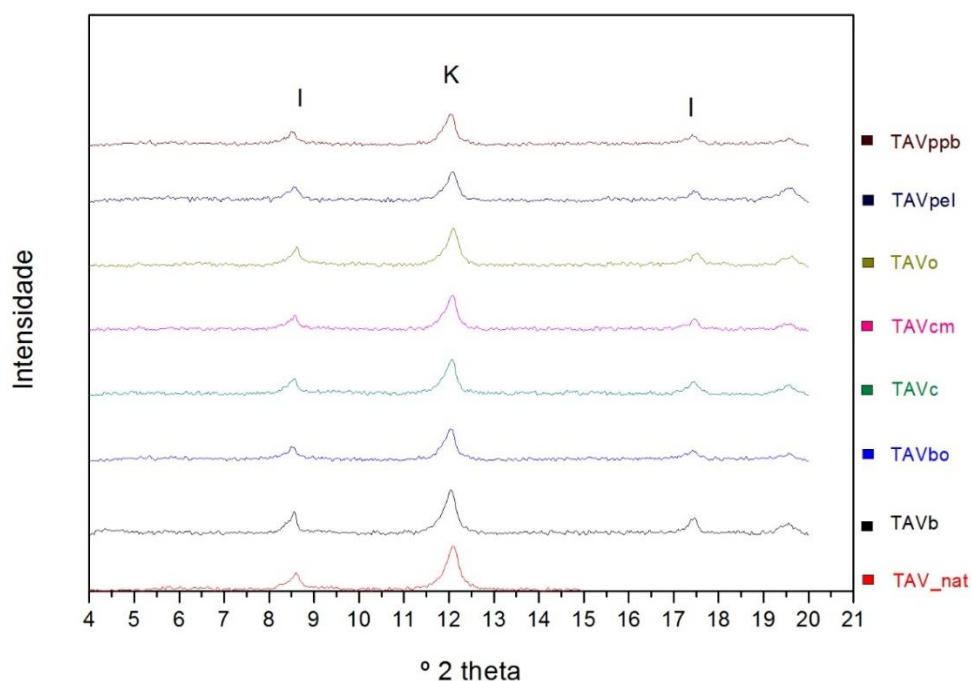


Fig. 53 – Sobreposição dos oito difratogramas obtidos para as lâminas preparadas com as oito formulações com base na referência TAV. Identificam-se os minerais argilosos principais: ilite (I) e caulinite (K).

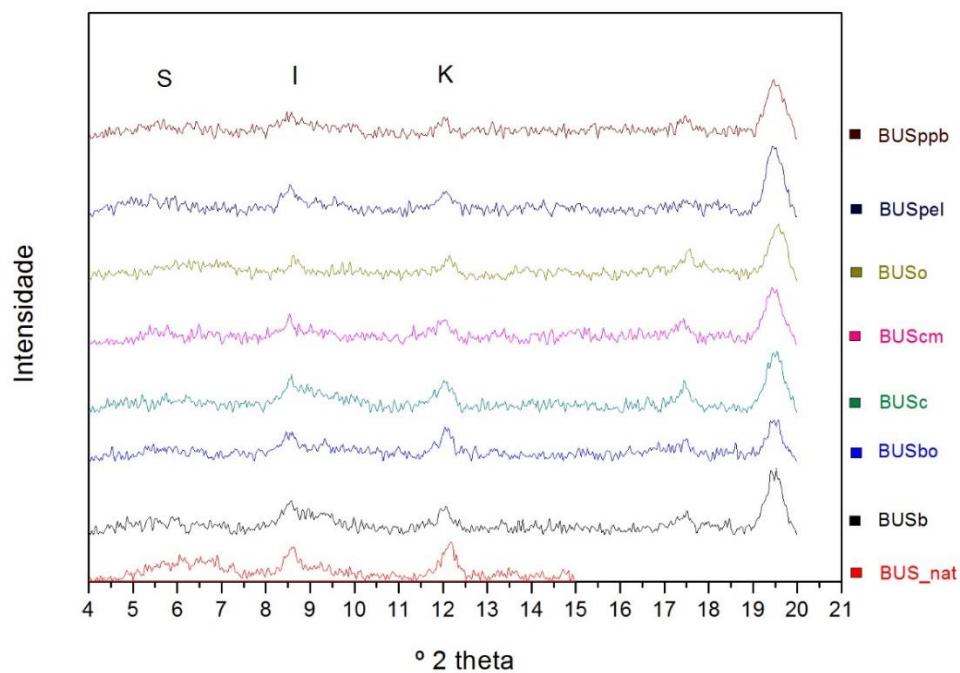


Fig. 54 – Sobreposição dos oito difratogramas obtidos para as lâminas preparadas com as oito formulações com base na referência BUS. Identificam-se os minerais argilosos principais: esmectite (S), ilite (I) e caulinite (K).

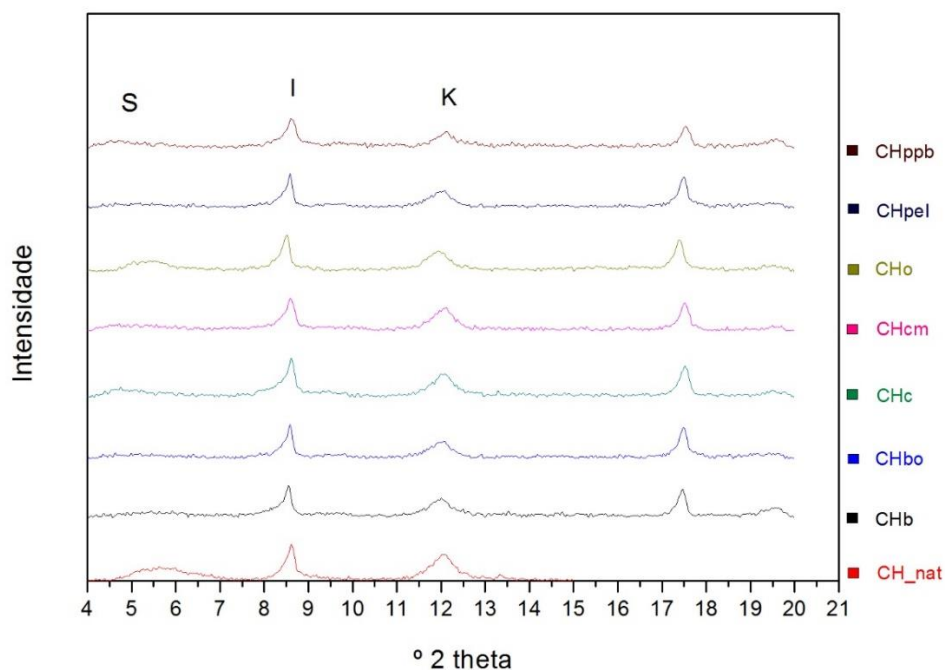


Fig. 55 – Sobreposição dos oito difratogramas obtidos para as lâminas preparadas com as oito formulações com base na referência CH. Identificam-se os minerais argilosos principais: esmectite (S), ilite (I) e caulinite (K).

## 5.7. COMPARAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS POR XRD, $\mu$ XRD E SR-XRD PARA UMA DAS AMOSTRAS DE DOURAMENTO EM ESTUDO

Numa amostra em que foi possível separar mecanicamente as camadas de preparação branca e de bolo (E114) fizeram-se testes por  $\mu$ XRD para comparação de resultados.

Foram recolhidos difratogramas da base da amostra (mais próxima do suporte de madeira) que corresponderá à camada de gesso grosso. Através de XRD convencional (figura 56) foram identificados gesso, calcite e quartzo. Por  $\mu$ XRD (figura 57), além destes ainda se detetou anidrite.

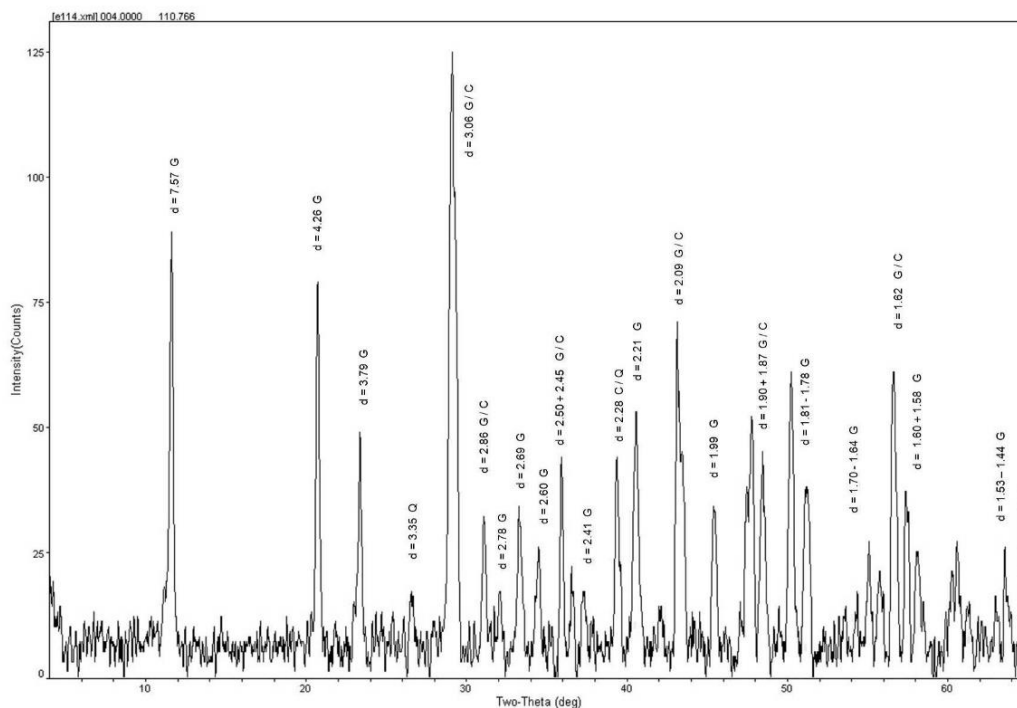


Fig. 56 – Difratoograma obtido por XRD convencional para o reverso da amostra E114. Identificam-se gesso (G), calcite (C) e quartzo (Q).

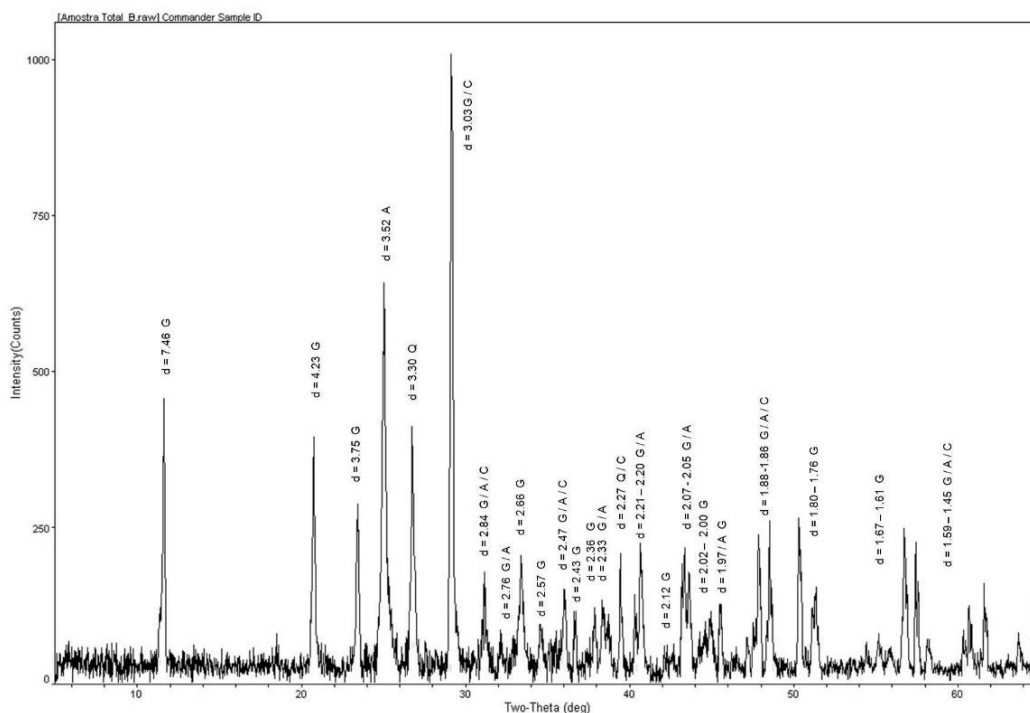


Fig. 57 - Difratoograma obtido por μXRD para a camada de mais escura (gesso grosso) da amostra E114. Identificam-se gesso (G), anidrite (A), calcite (C) e quartzo (Q).

No difratograma recolhido de uma camada intermédia, correspondente provavelmente ao gesso fino, e que apenas foi analisada por μXRD (figura 58), identificaram-se gesso, quartzo e calcite:

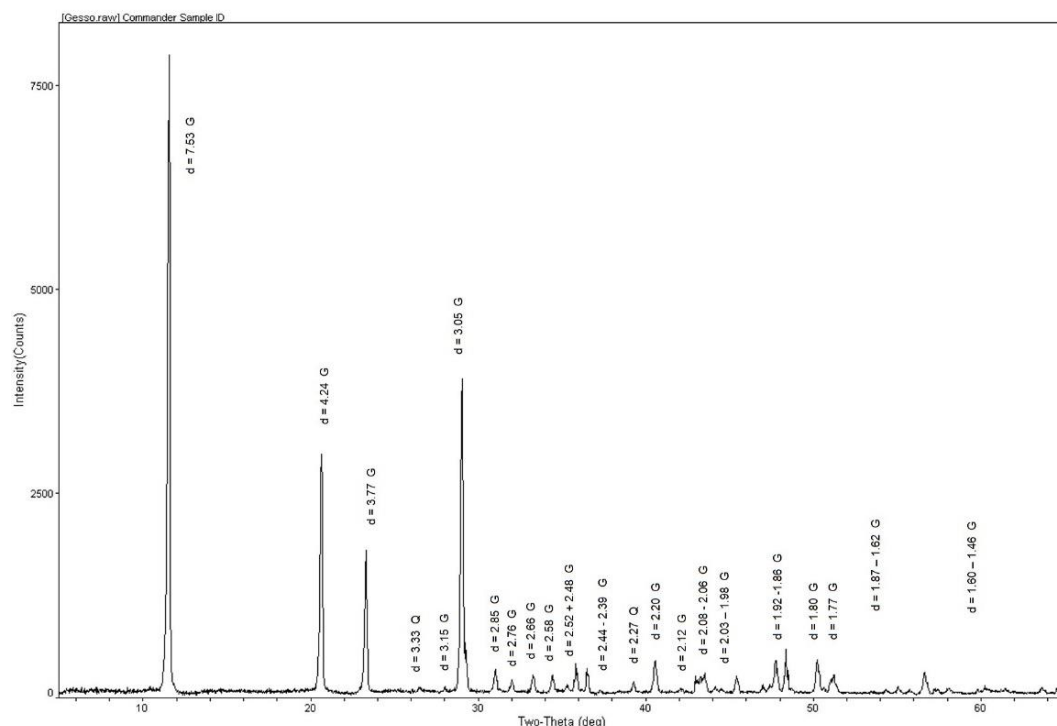


Fig. 58 - Difratoograma obtido por  $\mu$ XRD para a camada de gesso fino da amostra E114. Identificam-se neste caso apenas gesso (G) e vestígios de quartzo (Q).

Neste caso não é visível o pico principal da anidrite. A diferença de intensidade entre os picos a 7,53 Å e 3,05 Å também não sugere a presença de calcite. Estes resultados sugerem que a camada de gesso fino é sobretudo constituída por sulfato de cálcio diidratado e que a diferenciação entre a composição das camadas de gesso grosso e gesso fino seria possível através de  $\mu$ XRD no caso de se poderem separar as camadas.

Mesmo considerando a presença dos minerais acessórios, podemos observar grandes semelhanças entre os resultados obtidos por  $\mu$ XRD para a camada de gesso fino da amostra E114 e por XRD convencional para a amostra de gesso de Leiria (figura 26):

Através da comparação entre os difratogramas recolhidos da camada de gesso grosso torna-se evidente a maior qualidade de resultados obtidos através de  $\mu$ XRD. No entanto, a possibilidade de se separarem as camadas nesta amostra constituiu uma exceção.

No que respeita à camada de bolo, o difratograma obtido por  $\mu$ XRD (figura 59) permite a identificação dos mesmos minerais identificados por SR-XRD (figura 60), excluindo os traços de esmectite e clorite que não se detetam através de  $\mu$ XRD. Por outro lado, o facto dos resultados do sincrotrão estarem limitados a um intervalo de ângulos menor impede a identificação da hematite. Quando se comparam os resultados de XRD e SR-XRD para a fração <63 das argilas de composição conhecida também são estas as principais diferenças que se detetam entre os resultados fornecidos pelas duas técnicas.

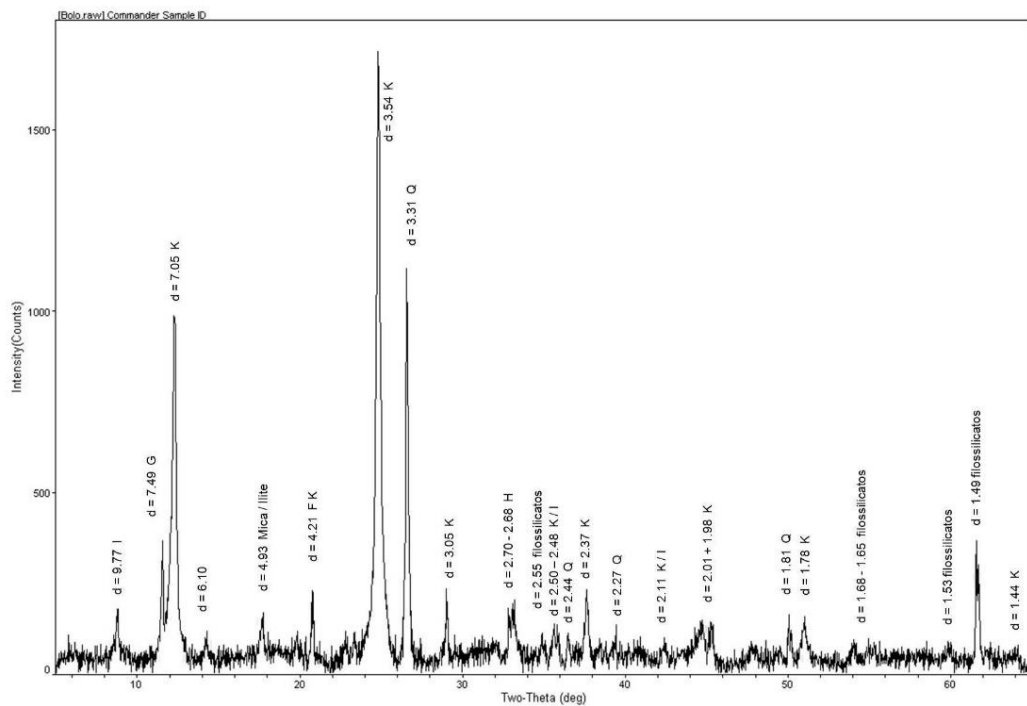


Fig. 59 –  $\mu$ XRD para a camada de bolo da amostra E114. Os picos mais intensos correspondem à caulinite (K) e ao quartzo (Q). Os picos de menor intensidade correspondem a ilite (I), feldspato potássico, gesso (G) e hematite (H).

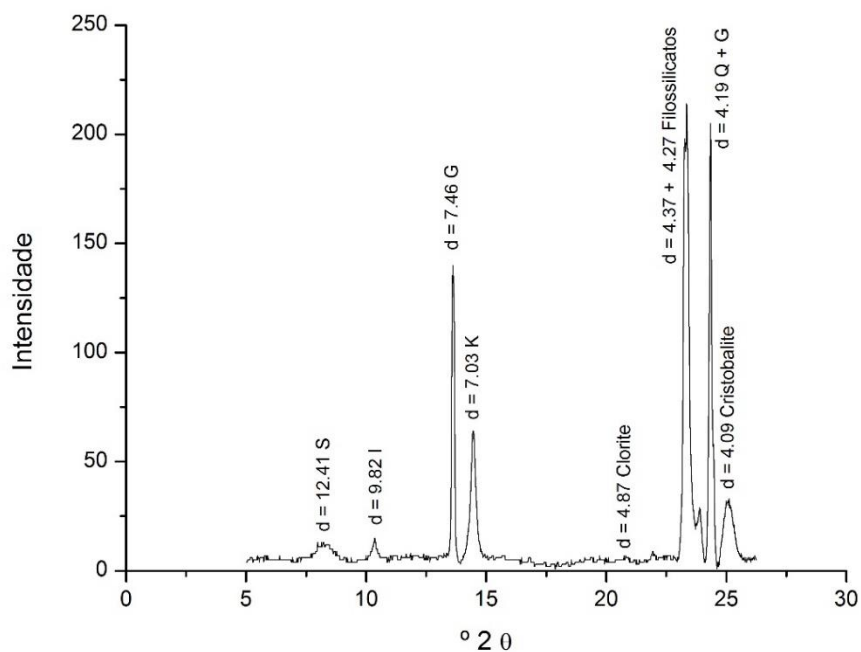


Fig. 60 – SR-XRD para a camada de bolo da amostra E114. Identifica-se esmectite (S), ilite (I), gesso (G), caulinite (K), clorite, quartzo (Q) e cristobalite.

Os resultados obtidos por SR-XRD oferecem como vantagens a maior resolução espectral e a possibilidade de se detetarem fases minoritárias importantes para a caracterização das argilas, como a esmectite e a clorite, que não são detetadas por  $\mu$ XRD. O maior intervalo de ângulos dos difratogramas obtidos por  $\mu$ XRD, no entanto, permite a deteção do óxido de ferro não detetável por SR-XRD.

O acesso a esta técnica só foi possível após a conclusão do estudo analítico pelo que o estudo comparativo foi limitado a uma amostra. De qualquer modo, a impossibilidade de proceder à separação das diferentes camadas da maioria das amostras das obras constituiu a principal limitação para o uso sistemático da  $\mu$ XRD na análise mineralógica deste tipo de amostras.

## **5.8. RESUMO DO CAPÍTULO:**

A observação das imagens de SEM não permite concluir se as camadas de preparação branca e bolo foram aplicadas através de uma demão ou mais.

Os testes efetuados por EDS com padrões com certificado de composição sugerem que devem ser mantidos nas tabelas de quantificação o C e o O como forma de evitar interferir negativamente na qualidade dos resultados.

Embora não seja possível estabelecer um limite mínimo a partir do qual o valor das concentrações medidas por EDS introduz erros significativos, pode esperar-se uma margem de erro reduzida para as concentrações dos elementos maioritários determinantes na identificação do tipo de minerais presentes, como o Si e o Al no caso da camada de bolo e o Ca e o S no caso da camada de gesso. Os elementos que poderão fornecer pistas mais relevantes nomeadamente para a caracterização do tipo de aluminossilicatos presentes nas camadas de bolo e de outros minerais acessórios, como óxidos, sulfatos e carbonatos (K, Fe, Ti, Na, Mg, Ca e S), são os que correspondem a baixas concentrações mássicas. No que respeita a estes elementos os resultados dos testes sugerem que embora a análise qualitativa não deva ser posta em causa, as conclusões que é possível extrair através da relação estabelecida entre os diferentes elementos com base nos valores da sua concentração é relativamente limitada.

No que respeita à representatividade dos espectros recolhidos de apenas uma área de cada camada de gesso e bolo, os testes multiárea sugerem que, embora se tenha verificado que o coeficiente de variação é, de uma maneira geral, maior à medida que a concentração dos elementos diminui, os valores permitem considerar aceitável a utilização dos resultados obtidos para apenas uma área para efeitos de quantificação.

A deteção sistemática por EDS de Ca e S nas camadas de bolo não deverá resultar de ser uma contaminação mas sim constituir um componente da camada de bolo, provavelmente adicionado intencionalmente.

Através das análises efetuadas sobre duas amostras de gesso branco provenientes de Leiria e Óbidos estabeleceu-se como limite para considerar a presença de carbonatos razões entre Ca e S superiores a 1,1.



No que respeita à qualidade dos resultados da análise química obtidos através de XRF e EDS para as argilas, com o que se pretendia prever os limites da interpretação dos dados de EDS obtidos para as camadas de bolo das amostras das obras, verifica-se as duas técnicas conduzem a interpretações semelhantes no que respeita à possibilidade de sugerir a presença de minerais argilosos e avaliar o predomínio de minerais do grupo da caulinite através do teor de Al. É possível ainda propor a presença de Fe na estrutura dos silicatos ou ainda como elemento constituinte de minerais acessórios através do valor da sua concentração. Deteta-se a presença de Ti que pode participar na estrutura de minerais argilosos como a caulinite ou estar presente na forma de anatase. As principais diferenças residem no facto dos elementos minoritários não serem detetados por EDS, o que limita a possibilidade de propor a existência de outros minerais argilosos ou acessórios.

A comparação entre os resultados da análise química e mineralógica permite verificar que os resultados da análise química serão sempre insuficientes para a caracterização de argilas usadas como bolo. A caracterização de argilas através da análise química depende sempre da possibilidade de confrontar os resultados com os obtidos através da análise mineralógica.

No que respeita à análise mineralógica verifica-se que por SR-XRD é possível identificar fases minoritárias bem como minerais expansivos que através da XRD convencional apenas se detetam através dos agregados orientados. A comparação entre os dados de SR-XRD para a fração <63 das argilas de referência e os de XRD para os agregados orientados da fração <2 das mesmas argilas permitiu verificar que a análise qualitativa e quantitativa conduz a resultados semelhantes. Dada a impossibilidade de recorrer a outras técnicas de análise mineralógica para a caracterização das camadas de bolo nas amostras das obras, a SR-XRD permite assim caracterizar os tipos de argilas usados para essa função.

Através dos provetes efetuados com as argilas de referência verificou-se que a fração <63 é aceitável para a função de bolo. As argilas caulínico-ilíticas são, tal como o esperado, as mais adequadas para esse efeito.

Verificou-se que os diferentes tipos de aglutinantes não introduzem alterações nos resultados da análise química e mineralógica, exceto no caso da cola de pelica cujo teor de Al poderá detetar-se nas camadas de gesso ou em acumulações de cola. Essa maior concentração de Al não deverá constituir uma diferença significativa no caso dos aluminossilicatos.

## **6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS MATERIAIS USADOS NO DOURAMENTO DAS OBRAS EM ESTUDO.**

Neste capítulo serão discutidos os resultados analíticos obtidos através das 64 amostras recolhidas das 17 obras eruditas e das 16 obras populares em estudo com o objetivo de caracterizar e comparar a composição das camadas de preparação branca, bolo e ligas metálicas. Os resultados serão apresentados por camada e segundo as técnicas analíticas utilizadas. Os resultados da análise química das camadas de bolo foram alvo de tratamento estatístico.

### **6.1. CAMADA DE PREPARAÇÃO BRANCA**

#### **6.1.1. PLM:**

Segundo as observações feitas por PLM, a camada de preparação das amostras dos conjuntos erudito e popular exhibe quase sempre cor branca e aspeto homogêneo, tal como é visível nos cortes das figuras 61 e 62, o que sugere a utilização de gesso de boa qualidade.



Fig. 61 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra E35, evidenciando-se camada de preparação branca e homogênea.



Fig. 62 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra P84, evidenciando-se camada de preparação branca e homogênea.

Em cerca de 1/5 das amostras esta camada apresenta um tom acastanhado similar ao apresentado pelos cortes E14 e P 123 (figuras 63 e 64). No entanto, mesmo em alguns destes casos essa cor não parece ser devida à qualidade do gesso mas sim à impregnação com substâncias filmogêneas posteriormente à sua execução.



Fig. 63 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra E14, evidenciando-se camada de preparação com tom acastanhado.



Fig. 64 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra P123, evidenciando-se camada de preparação com tom acastanhado.

Em algumas amostras são visíveis partículas negras que poderão corresponder a partículas de carbono resultantes do combustível usado no processo de calcinação do gesso (figuras 65 e 66).



Fig. 65 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra E89. São visíveis algumas partículas pretas na camada de preparação branca.



Fig. 66 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra P137. São visíveis algumas partículas pretas na camada de preparação branca.

Considerando todas as amostras examinadas por PLM não se evidenciam diferenças entre o aspeto das preparações brancas das amostras dos dois grupos de obras. As imagens de todos os cortes estratigráficos, bem os restantes resultados analíticos, apresentam-se no anexo **A I** (páginas 227 a 709).

#### **6.1.2. SEM:**

Através das imagens de SEM verificou-se que na grande maioria das obras foi usada a estrutura dupla de gesso grosso e gesso fino. Tal como esperado com base no ensaio descrito no capítulo anterior, não é possível identificar quantos estratos foram aplicados em cada camada. A aparência das camadas de gesso grosso e gesso fino revelou-se semelhante na maior parte das amostras: o gesso grosso é constituído por aglomerados de partículas de tamanho e forma irregulares, provavelmente correspondentes a sulfato de cálcio anidro; o gesso fino tem aspeto mais homogéneo e é constituído por partículas de menor dimensão, que aparentam hábito predominantemente lamelar, provavelmente

correspondente a sulfato de cálcio diidratado. Esta sequência está de acordo com as recomendações constantes da documentação coeva e com os resultados da maior parte dos estudos publicados até à data (Le Gac 2009, 2013; Cardoso 2010, 2013; Sandu et al. 2012; Barata et al., 2012).

No que respeita às espessuras de cada camada (tabelas 39 e 40), verificou-se que nas amostras de peças eruditas podem variar entre 20  $\mu\text{m}$  e 360  $\mu\text{m}$  para o gesso grosso e entre 10  $\mu\text{m}$  e 650  $\mu\text{m}$  para o gesso fino. Nas amostras de peças populares variam entre 55  $\mu\text{m}$  e 1000  $\mu\text{m}$  para o gesso grosso e entre 45  $\mu\text{m}$  e 1300  $\mu\text{m}$  para o gesso fino.

**Tabela 39 – Espessuras das camadas de gesso grosso e gesso fino das amostras do grupo do Porto.**

	<b>gesso grosso (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>gesso fino/ matriz gesso (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>E1</b>		540-600
<b>E4</b>	20-60	260-280
<b>E6</b>	10-125	80-85
<b>E13</b>	100-130	55
<b>E14</b>	90-100	50-65
<b>E19</b>		175-240
<b>E20</b>	310-360	230-280
<b>E28</b>		75-110
<b>E29</b>	100	110
<b>E34</b>	70-175	300-390
<b>E35</b>	170-280	60-280
<b>E38</b>	170-200	420-460
<b>E39</b>		160-180
<b>E41</b>		35-40
<b>E46</b>	90-175	175-225
<b>E47</b>		325-650
<b>E64</b>	175-275	325-425
<b>E67</b>	50-70	150-175
<b>E76</b>		120-130
<b>E82</b>	80-90	30-50
<b>E84</b>		130-150
<b>E89</b>	125-210	375-460
<b>E90</b>	75-100	200
<b>E102</b>		240-280
<b>E103</b>	165-325	175-260
<b>E109</b>	200-250	150-260
<b>E110</b>		15-40
<b>E113</b>		55-75
<b>E114</b>		390-420
<b>E115</b>	50-120	10-75
<b>E117</b>	200-285	220-240
<b>E120</b>		200-215
<b>E122</b>	50-255	120-140

**Tabela 40 – Espessuras das camadas de gesso grosso e gesso fino das amostras do grupo Rural.**

	<b>gesso grosso (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>gesso fino/ matriz gesso (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>P3</b>	225-255	165-180
<b>P12</b>		75-130
<b>P22</b>		350-425
<b>P28</b>		160
<b>P33</b>	140-250	90-110
<b>P39</b>	195-305	100-140
<b>P40</b>		160-180
<b>P47</b>		210-280
<b>P70</b>		90-115
<b>P72</b>		375-390
<b>P75</b>		290-375
<b>P82</b>	230-290	90-110
<b>P83</b>	250-320	45-125
<b>P84</b>	130-210	50-60
<b>P91</b>	100-250	100-250
<b>P95</b>		410-490
<b>P98</b>	55-80	135-160
<b>P100</b>	180-550	140-220
<b>P105</b>	50-80	120-140
<b>P108</b>	75-85	100-160
<b>P113</b>	90-160	250-320
<b>P115</b>	175-500	200-700
<b>P116</b>	53-1000	530-1300
<b>P122</b>	100-300	400-900
<b>P123</b>		175-275
<b>P128</b>	75-180	125-150
<b>P129</b>		270-305
<b>P133</b>	330-410	170-240
<b>P134</b>	175-350	70-110
<b>P137</b>	100-250	50-125
<b>P140</b>	175-250	200-360

Embora as camadas de gesso possam atingir espessuras mais elevadas nas amostras populares, de uma maneira geral pode dizer-se que as características observadas apontam para a aplicação de uma técnica semelhante na maior parte das obras. As espessuras das camadas resultantes do ensaio descrito no capítulo anterior, constituídas por 4 estratos cada, são de valor intermédio em relação aos intervalos de espessura medidos nas diferentes amostras analisadas, o que sugere sempre a aplicação de mais do que um estrato por camada.

Nos casos em que a imagem de SEM evidencia um contraste de intensidade de cor entre as camadas de gesso grosso e gesso fino, as camadas de gesso grosso surgem sempre mais brancas, tal como se pode verificar nas figuras 67 e 68. Nas camadas de gesso fino, a cor branca menos intensa parece relacionar-se, por um lado, com o grau de hidratação, com o facto de as partículas estarem mais individualizadas por terem permanecido em água durante vários dias, o que terá permitido a sua separação durante o processo de recuperação da água de cristalização e, por outro, com a presença da cola que ocupa os espaços vazios.



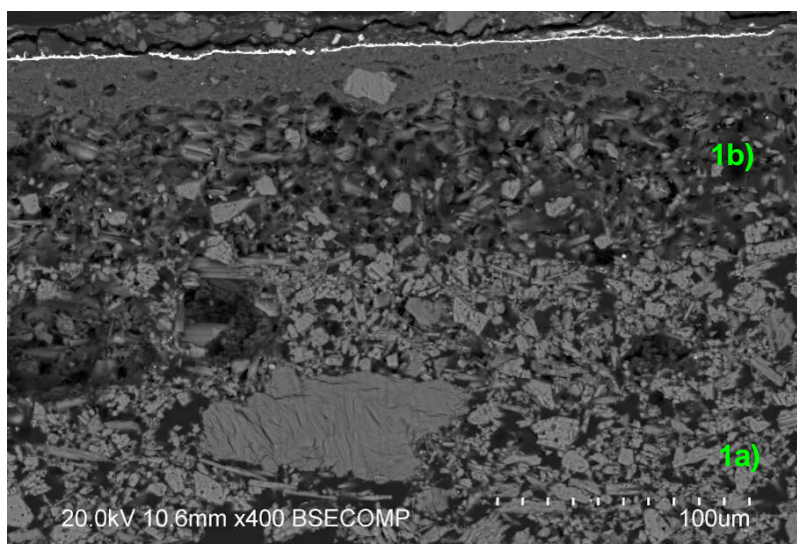


Fig. 67 – Imagem de SEM (BSE) do corte estratigráfico da amostra E14, evidenciando-se uma clara distinção entre as camadas de gesso grosso (1a) e gesso fino (1b).

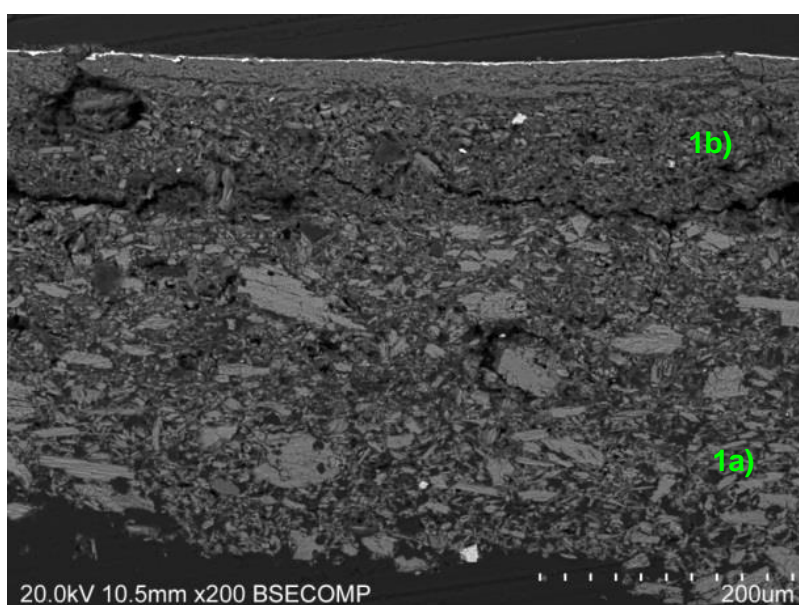
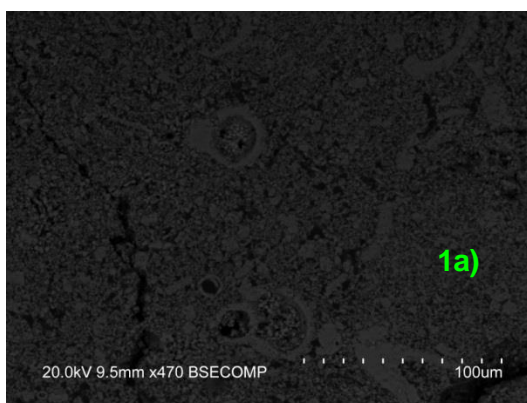
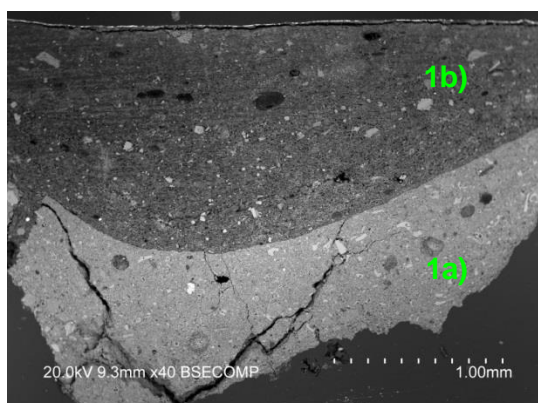


Fig. 68 – Imagem de SEM (BSE) do corte estratigráfico da amostra P82, evidenciando-se uma clara distinção entre as camadas de gesso grosso (1a) e gesso fino (1b).

Através das imagens de SEM pode identificar-se o uso de carbonato de cálcio em substituição do gesso grosso em duas obras populares (P113 + P115; P116 + P122), todas correspondentes a áreas de ouro bruido, e numa área de ouro mate de uma obra erudita (E6) (figuras 69 e 70).



Figs. 69 e 70 – Imagem de SEM-BSE da amostra P116. A camada 1a) é constituída por cabonato de cálcio, identificável através da presença de cocólitos, mais facilmente observáveis através da imagem mais ampliada. A camada 1b) é constituída por sulfato de cálcio.

### 6.1.3. EDS:

Os espectros recolhidos das camadas de gesso grosso e de gesso fino são semelhantes entre si (figuras 71 e 72). Os elementos maioritários são Ca e S, detetando-se, regra geral, pequenas concentrações de outros elementos, sobretudo Al e Si, provavelmente relacionados com impurezas de silicatos.

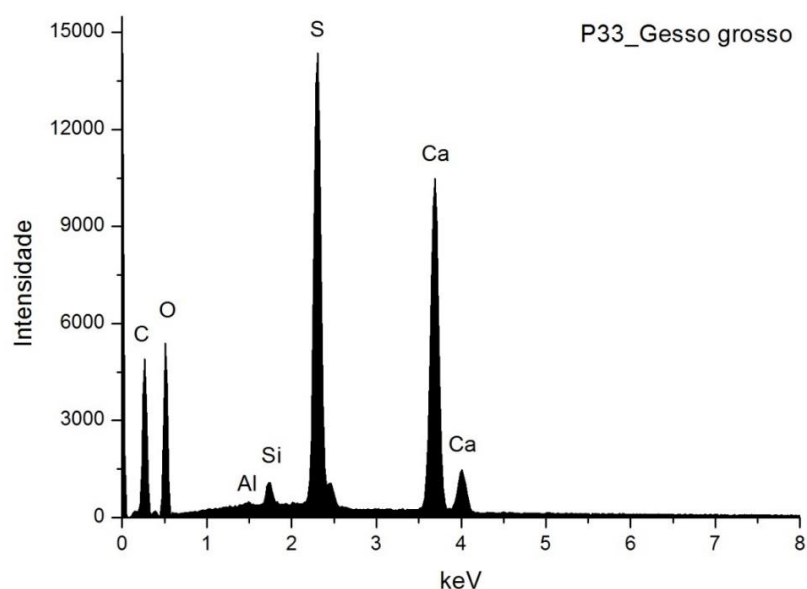


Fig. 71 – espectro de EDS da camada de gesso grosso da amostra P33.



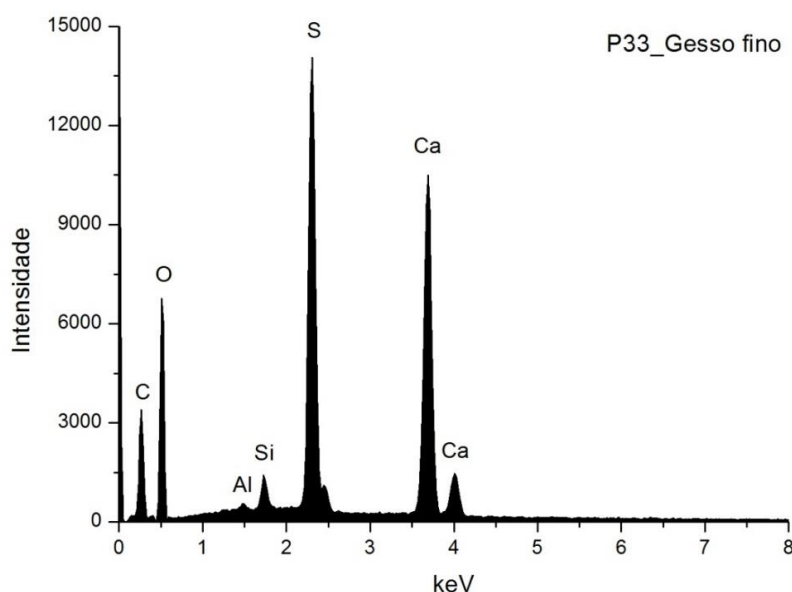


Fig. 72 – espectro de EDS da camada de fino da amostra P33.

As tabelas 41, 42, 43 e 44 contêm os resultados da análise química das camadas de gesso grosso e gesso fino dos dois conjuntos de obras. Apresentam-se os valores da concentração mássica normalizada sem representar C e O. Na última coluna apresentam-se os valores das razões atômicas normalizadas entre Ca e S.

O número de amostras apresentado para o gesso grosso é geralmente menor uma vez que, em alguns casos, não é clara a distinção entre as camadas de gesso grosso e de gesso fino através da observação das partículas. Nesses casos inseriram-se os resultados da matriz na coluna correspondente ao gesso fino. As amostras que correspondem a áreas de ouro mate estão marcadas a azul. As amostras em que foi usado carbonato de cálcio em substituição do gesso grosso estão marcadas a amarelo:

**Tabela 41 – Concentrações dos elementos (wt norm %) identificados nas camadas de gesso grosso do grupo do Porto e razões atômicas entre Ca e S.**

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	Na	K	Pb	Ca/S
E4	11,76	9,40		0,47	0,25	0,26	0,13		0,09	0,21			1,00
E6	23,74			0,81					0,05		0,18	0,29	
E13	14,83	9,25		0,32	0,04			0,17	0,03				1,28
E14	14,17	10,74		0,59									1,11
E20	10,63	7,66		0,78	0,24	0,11	0,11		0,08				1,11
E29	10,08	7,11		0,94	0,27	0,15	0,11						1,13
E34	13,57	10,21		0,38	0,23	0,13							1,06
E35	10,24	7,30		1,02	1,09	0,25	0,16	0,17	0,10	0,34	0,25		1,12
E38	14,63	10,07	0,47	0,13	0,12								1,16
E46	13,62	8,92		0,36									1,22
E64	15,73	10,82	0,06	0,39	0,09	0,02	0,12						1,16
E67	10,24	8,08	0,27	1,22	0,54	0,29	0,16	0,25	0,19		0,12		1,01
E82	13,77	10,08		0,48	0,13								1,09
E89	11,83	8,42		0,36									1,12
E90	13,42	9,67	0,19	0,24	0,15	0,03							1,11
E103	12,34	9,10	0,66	0,27	0,23	0,14							1,09
E109	14,19	10,80	0,59	0,90	0,14	0,11							1,05
E115	13,89	8,97		1,28	0,28						0,56		1,24
E117	11,42	8,31		0,46	0,21			6,82	0,48	0,21	0,14		1,10
E122	10,87	8,05		0,40	0,16	0,17	0,11				0,04		1,08

**Tabela 42 – Concentrações dos elementos (wt norm %) identificados nas camadas de gesso grosso do grupo rural e razões atômicas entre Ca e S.**

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	Na	K	Pb	Ca/S
P3	9,07	6,86		1,24	0,35	0,50			0,09				1,06
P28	18,66	11,90		0,25						0,15		2,57	1,25
P33	16,08	12,43		0,59	0,12								1,03
P39	12,04	10,26		0,80	0,27								0,94
P82	13,28	9,11	0,17	0,69	0,23		0,13	0,13	0,08		0,11		1,17
P83	13,35	8,93	0,17	0,80	0,16	0,12	0,14						1,20
P84	11,21	7,76		0,28	0,06	0,00							1,16
P100	9,90	6,89	0,23	0,15	0,27	0,19			0,14	0,25	0,15		1,15
P105	6,51	4,37	0,02	0,24	0,15		0,07						1,19
P108	12,26	8,75		1,20	0,09								1,12
P113	21,70	0,20		0,23	0,23	0,19	0,06	0,12	0,08				86,8
P115	25,39	0,54		0,58	0,25	0,25	0,11		0,14	0,29	0,09		37,8
P116	26,51	0,31		0,24	0,15	0,14	0,05		0,12		0,18		68,5
P122	23,91			0,20	0,08	0,10	0,02		0,06				
P128	14,26	9,28		0,59	0,08								1,23
P129	10,17	7,06	0,14	0,63	0,19	0,12	0,14	0,08			0,08		1,15
P133	9,18	5,73	0,01	0,48	0,18	0,04	0,12	0,24	0,44	0,03	0,07		1,28
P134	11,86	7,13		0,62	0,16	0,24	0,15	0,00	0,25				1,33
P137	10,79	7,51		0,47	0,18	0,15	0,06	0,17			0,05		1,15
P140	10,39	7,24		0,48	0,30	0,09	0,11	0,23			0,09		1,15

**Tabela 43 – Concentrações dos elementos (wt norm %) identificados nas camadas de gesso fino do grupo do Porto e razões atômicas entre Ca e S.**

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	Na	K	F	Ti	Pb	Ca/S
E1	8,83	6,51		0,65	0,32										1,09
E4	9,37	7,77		0,50	0,33	0,21	0,16	0,14	0,12						0,97
E6	18,17	9,37		2,58	1,05			0,19	0,14		0,60		0,14		1,55
E13	12,85	9,80		0,28	0,13										1,05
E14	11,90	8,44		0,76											1,13
E19	8,87	5,70		0,61	0,18										1,25
E20	7,51	5,65		0,42	0,30	0,09	0,11		0,13						1,06
E28	7,47	5,61		0,41	0,11	0,10	0,09	0,15	0,14						1,07
E29	11,93	8,45	0,49	1,13	0,24	0,17					0,12				1,13
E34	12,03	8,30		0,95	0,41	0,20									1,16
E35	7,38	5,02	0,31	0,65	0,38	0,26	0,11		0,12						1,18
E38	13,19	9,19	0,45	0,18	0,14										1,15
E39	6,17	3,55	0,10	5,86	5,02	0,29	0,09	1,33		0,29	0,50		0,25		1,39
E41	6,18			1,51	0,15	0,46								55,76	
E46	13,21	10,18		0,21											1,04
E47	13,91	10,25		0,17	0,20	0,26									1,09
E64	14,37	10,79	0,12	0,24	0,08		0,10		0,07						1,07
E67	12,26	7,88	0,23	0,66	0,37	0,17	0,15		0,11		0,45				1,24
E76	13,04	8,61		0,34	0,00										1,21
E82	10,30	7,37		0,75	0,19	0,07									1,12
E84	9,94	7,98		0,44	0,53	0,38	0,16	0,13	0,15	0,53	0,05				1,00
E89	8,94	6,84		0,71	0,00										1,04
E90	13,70	9,39	0,18	0,52	0,40	0,26	0,12		0,08		0,14				1,17
E102	18,08	11,77	0,05	0,85	0,52	0,09	0,12				0,26				1,23
E103	10,86	7,51	0,21	0,26	0,30	0,10	0,10								1,16
E109	12,49	8,26	0,18	2,20	0,16		0,04				0,17				1,21
E110	11,82	6,90		7,52	0,27	0,10						1,12	0,20		1,37
E114	12,84	9,33		0,49	0,28										1,10
E115	8,38	5,39		0,62	0,30	0,08	0,06							1,12	1,24
E117	7,67	5,12		0,57	0,14										1,20
E120	11,17	8,07	0,30	0,07	0,12	0,17									1,11
E122	8,86	6,70	0,16	0,40	0,10	0,10	0,08								1,06

**Tabela 44 – Concentrações dos elementos (wt norm %) identificados nas camadas de gesso fino do grupo rural e razões atômicas entre Ca e S.**

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	Na	K	Pb	As	Ca/S
P3	6,77	6,00		0,88	0,28	0,37			0,14					0,90
P12	17,64	3,58		0,52	0,30							2,86	0,72	3,94
P22	12,26	8,78	0,42	0,23	0,26				0,15				0,86	1,12
P28	20,25	13,24		0,50	0,14		0,22			0,20	0,23	3,81		1,22
P33	18,48	11,18		0,63	0,10									1,32
P39	11,69	8,53		0,56	0,13	0,15								1,10
P40	13,16	9,10		0,44	0,11									1,16
P47	9,52	7,11		0,50	0,10									1,07
P70	11,13	8,18		0,23	0,17									1,09
P72	15,37	10,12	0,45	0,43	0,25	0,08								1,22
P75	11,67	7,76	0,38	0,37	0,20	0,08								1,20
P82	12,51	8,48	0,07	0,50	0,25	0,09	0,13	0,08	0,11		0,08			1,18
P83	9,57	6,82	0,20	0,65	0,24	0,14	0,15		0,13	0,22	0,10			1,12
P84	10,90	7,77	0,84	0,39	0,25									1,12
P91	12,83	8,64		2,58	0,35	0,06		0,18						1,19
P95	10,40	7,01	0,22	0,18	0,15									1,19
P98	9,61	7,21		0,46	0,35									1,07
P100	9,82	7,10	0,04	0,07	0,25	0,25	0,10							1,11
P105	10,95	8,27	0,10	0,31	0,11		0,13							1,06
P108	16,55	12,55		1,55	0,14									1,06
P113	9,43	5,64	0,26	0,25	0,23	0,09			0,11					1,34
P115	13,31	8,33		0,48	0,10				0,19	0,31	0,17			1,28
P116	10,78	5,61		0,14	0,12	0,02	0,04	0,07	0,10					1,54
P122	11,36	5,66		0,30	0,14	0,09	0,07		0,17					1,61
P123	13,02	8,48		0,45	0,07	0,12	0,01	0,04			0,04			1,23
P128	13,08	8,53		0,31	0,08	0,02								1,23
P129	11,17	7,98	0,10	0,54	0,14	0,06	0,14	0,14						1,12
P133	10,35	6,83	0,06	0,27	0,09	0,05	0,18	0,14	0,40	0,05	0,07			1,21
P134	11,87	7,23		0,47	0,10	0,04	0,13							1,31
P137	13,14	9,63	0,10	0,22	0,15	0,05	0,10	0,09						1,09
P140	14,31	9,91	0,00	0,31	0,16	0,03								1,16

Devido a uma maior margem de erro associada aos resultados da análise química obtidos para as camadas de preparação branca, superior ao que se regista na camada de bolo, a análise dos resultados restringiu-se à comparação entre as concentrações mássicas elementares e ao cálculo da razão atômica entre Ca e S e entre Ca e alguns elementos que podem representar impurezas de silicatos e óxidos de ferro (Si/Ca e Fe/Ca). A análise estatística não foi aplicada aos resultados obtidos para o gesso.

Discute-se em primeiro lugar a interpretação dos dados obtidos para o conjunto maioritário de amostras com preparação constituída à base de sulfato de cálcio. No final deste subcapítulo serão identificadas as exceções à composição mais frequente.

A composição das diferentes camadas de gesso grosso e gesso fino parece ser semelhante, independentemente de pertencerem a obras eruditas ou populares.

A razão atômica entre Ca e S é geralmente um pouco superior a 1,0, situando-se, na maior parte das amostras, entre 1,1 e 1,25, o que sugere que o Ca, além de estar presente na forma de sulfato, provavelmente também integra a estrutura de outros minerais como carbonato de Ca. A deteção de Mg poderá relacionar-se também com vestígios de carbonato de Mg.

A razão atômica entre Ca e S é semelhante nos dois conjuntos de amostras. No Porto a média é de 1,12 para o gesso grosso (entre valores extremos de 1,0 e 1,28) e de 1,16 para o gesso fino (entre valores extremos de 0,97 e 1,55). Nas amostras rurais a média é de 1,16 para o gesso grosso (entre valores extremos de 0,94 e 1,33) e de 1,19 para o gesso fino (entre valores extremos de 0,90 e 1,61), nos dois casos ligeiramente superiores às médias do Porto. Considerando que estes valores médios correspondem à presença de carbonatos nas camadas de gesso, o seu baixo teor sugere tratar-se de uma impureza do sulfato de cálcio. Existem, no entanto, 3 obras eruditas (amostras E6, E39, e E110) e 4 obras populares (amostras P33, P113 + P115, P116 + P122, P134) em que a razão mais elevada de Ca/S parece apontar para uma mistura intencional de carbonatos na camada de gesso fino. No caso das amostras eruditas esta ocorrência regista-se em duas áreas de ouro mate (E6 e E110) e numa área de ouro brunido (E39); no caso das amostras populares, todas correspondem a áreas de ouro brunido.

Os teores de silicatos, representados por Al, Si, K, Na e provavelmente também Mg são, de uma forma geral, reduzidos. No grupo do Porto a razão Si/Ca é em média de 0,09 para o gesso grosso e de 0,08 para o gesso fino. Excluem-se as amostras E39 e E110 em que o gesso parece estar misturado com silicatos em proporção equivalente. Nas amostras populares a razão média é de 0,07 para o gesso grosso e 0,06 para o gesso fino.

O teor de Fe é geralmente baixo e deteta-se apenas em algumas amostras dos dois conjuntos.

Elementos como Pb e As relacionam-se com pigmentos misturados na preparação em alguns casos excecionais, que serão apresentados mais adiante, ou com contaminações das camadas suprajacentes constituídas por pigmentos à base desses elementos que, por terem maior massa atômica podem ser detetados mesmo que em concentração vestigial.

Foi ainda detetada a presença recorrente de partículas em que se identifica Sr e S, o que corresponderá a sulfato de estrôncio, frequente em gessos portugueses, como referido no capítulo 2.. Surge nas imagens de SEM sob a forma de partículas mais brilhantes e dispersas nas camadas de gesso grosso e gesso fino. O Sr foi muitas vezes detetado nos espectros de área. Quando isso não acontecia averiguava-se a sua presença através da recolha de espectros pontuais para confirmação (figura 73).

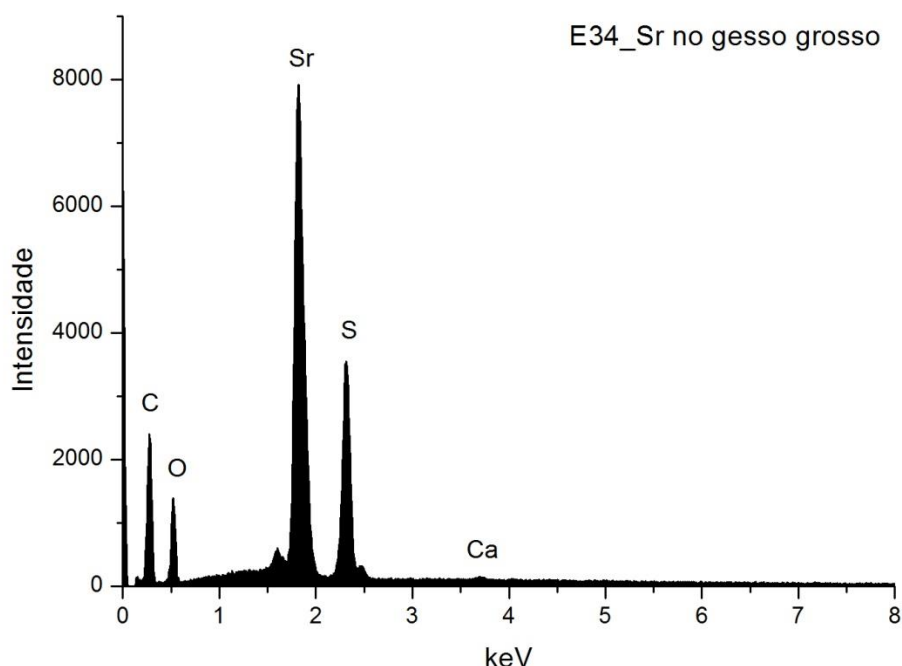


Fig. 73 – Espectro de EDS de uma partícula de sulfato de estrôncio detetada na camada de gesso grosso da amostra E34.

A semelhança entre os resultados obtidos para a maior parte das camadas de gesso grosso e gesso fino, que aponta para a utilização de materiais de qualidade equivalente, reforça a ideia de que o gesso fino, embora pudesse ser adquirido já na forma diidratada, seria obtido frequentemente através da reidratação do gesso grosso usado nas primeiras camadas e sugere que a matéria-prima poderia ter a mesma origem.

Pode concluir-se que na maioria dos casos analisados neste estudo, e embora as obras em que são usadas as duas técnicas de douramento sejam em número reduzido (8/17 no grupo do Porto e 2/16 no grupo rural), as áreas de ouro mate e de ouro brunido são preparadas quase sempre da mesma maneira no que respeita às camadas de preparação branca. No entanto, existem exceções que serão apresentadas em seguida.

A análise química permitiu confirmar o uso de carbonato de cálcio em substituição do gesso grosso numa amostra de ouro mate do retábulo mor da Sé do Porto (E6) e nas 4 amostras recolhidas de áreas de ouro brunido de 2 obras populares em que se identificaram partículas características deste mineral através da imagem de SEM (P113 + P115; P116 + P122). Os espectros recolhidos das camadas de base evidenciam a presença de Ca como elemento maioritário (figura 74 e tabela 45):

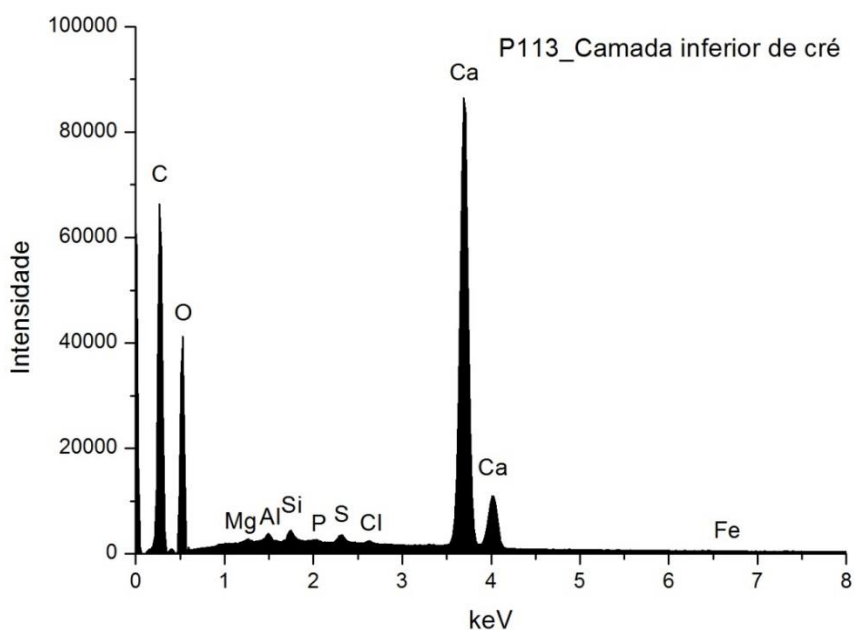


Fig. 74 – espectro de EDS da camada de carbonato de cálcio aplicada em substituição do gesso grosso na amostra P113.

**Tabela 45 – Concentrações dos elementos (wt norm %) detetados nas camadas de carbonato de cálcio usadas em substituição do gesso grosso em 1 obra erudita e 2 obras populares.**

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	Na	K	F	Pb
<b>E6</b>	23,74		0,81					0,05		0,18		0,29
<b>P113</b>	21,70	0,20	0,23	0,23	0,19	0,06	0,12	0,08				
<b>P115</b>	25,39	0,54	0,58	0,25	0,25	0,11		0,14	0,29	0,09	1,39	
<b>P116</b>	26,51	0,31	0,24	0,15	0,14	0,05		0,12		0,18		
<b>P122</b>	23,91		0,20	0,08	0,10	0,02		0,06				

Além do uso de carbonato de cálcio como camada de base da preparação há ainda a assinalar outras exceções à tradicional estrutura dupla de gesso grosso e gesso fino. Trata-se, neste caso, de camadas de preparação utilizadas exclusivamente em áreas de ouro mate e que se detetam tanto em obras eruditas como populares, constituídas por uma mistura de cargas de cálcio (carbonato e sulfato) a que por vezes se adiciona branco de chumbo. Estas misturas não foram usadas em todas as áreas de ouro mate, observando-se essa ocorrência em apenas 2 das 8 obras eruditas em que se observam as duas técnicas de douramento. No que respeita ao grupo rural, em que se identifica ouro mate em apenas 2 obras pertencentes à mesma capela, detetam-se misturas de cargas e

pigmentos em áreas de ouro mate em ambos os casos. A tabela 46 resume os resultados da análise química obtidos apenas para estas amostras:

**Tabela 46 – Concentrações dos elementos (wt norm %) detetados em preparações de ouro mate de 1 obra erudita e 2 obras populares em que se usaram misturas de cargas e pigmentos em substituição do sulfato de cálcio.**

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Na	K	Pb	As
<b>E41</b>	6,18		1,51	0,15	0,46				55,76	
<b>P12</b>	17,64	3,58	0,52	0,30					2,86	0,72
<b>P28 gesso grosso</b>	18,66	11,90	0,25				0,15		2,57	
<b>P28 gesso fino</b>	20,25	13,24	0,50	0,14		0,22	0,20	0,23	3,81	

Na amostra E41 do retábulo mor da igreja do Carmo, a camada correspondente ao gesso fino é constituída sobretudo por branco de chumbo.

Da amostra E113, recolhida do retábulo mor de São João Novo, não foi possível obter resultados de EDS mas através de FTIR detetou-se uma mistura de carbonato de cálcio e branco de chumbo.

No retábulo lateral (P12) e no retábulo mor (P28) da capela de Nossa Senhora do Bom Despacho identifica-se uma mistura de sulfato e carbonato de cálcio com baixa concentração de branco de chumbo. A concentração de carbonatos é menor na amostra do retábulo-mor. O As detetado na amostra P12 deverá ter origem em partículas amarelas de auripigmento (sulfureto de arsénio) aplicadas sobre a preparação branca.

#### **6.1.4. XRD:**

A qualidade dos resultados obtidos por XRD para a base das camadas de preparação branca é variável, tendo em conta as condições de aquisição anteriormente descritas. Através de XRD foi possível identificar gesso e anidrite em quase todas as amostras analisadas. A calcite é também frequentemente identificada sempre que o pico principal de 3,05 Å (que se sobrepõe ao terceiro pico do gesso e a um pico secundário da anidrite) tem maior intensidade em relação ao pico principal do gesso de 7,5 Å (figura 75). Mais raramente detetam-se vestígios de quartzo.

A deteção de gesso e anidrite é espectável uma vez que o feixe pode atravessar as camadas de gesso grosso e de gesso fino, quando presente a estrutura dupla. Por outro lado, os dois minerais deverão estar sempre associados em ambas as camadas devido, por um lado, à dificuldade de manter rigorosamente constante a temperatura dos fornos de calcinação e, por outro, considerando a possibilidade da reidratação da anidrite ao longo do tempo por absorção da humidade do ambiente.



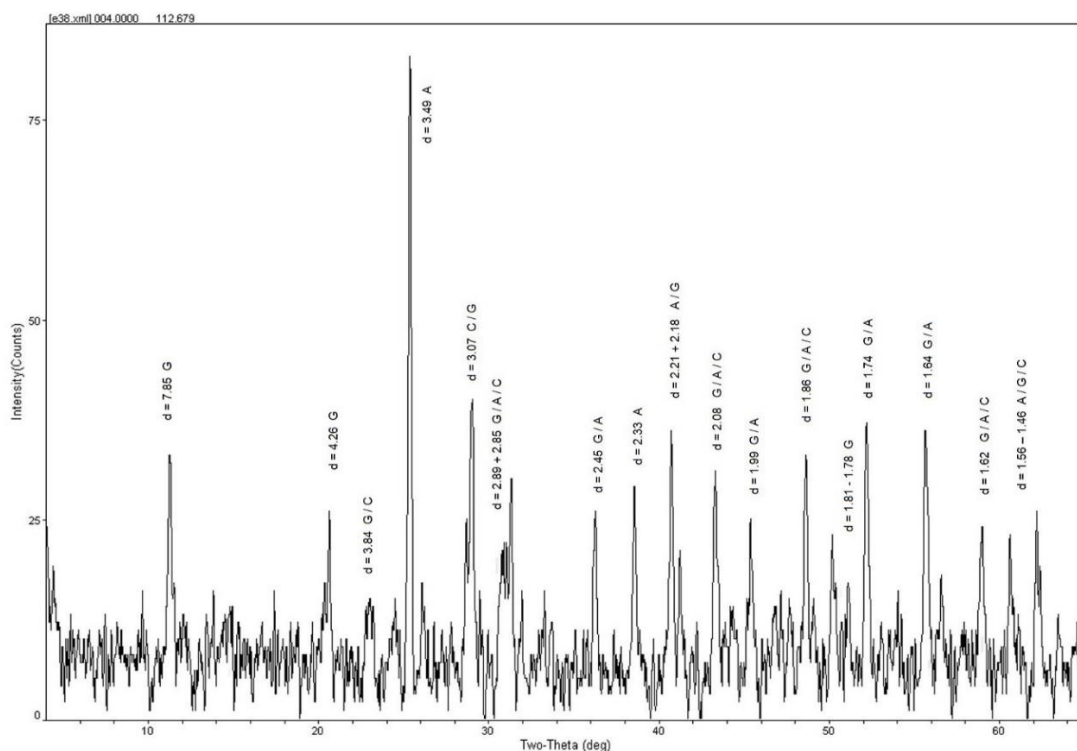


Fig. 75 – Difratoograma obtido por XRD convencional para o reverso da amostra E38. Identificam -se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C).

### 6.1.5. $\mu$ FTIR:

Os espectros de  $\mu$ FTIR obtidos para as camadas de gesso em áreas de ouro brunido e ouro mate corroboram a interpretação dos resultados analíticos apresentados anteriormente que sugerem o uso generalizado de sulfato de cálcio, independentemente da técnica de douramento utilizada (brunido ou mate). Quanto aos aglutinantes, a cola proteica é o aglutinante usado na maior parte dos casos, independentemente da técnica de douramento (figura 76).

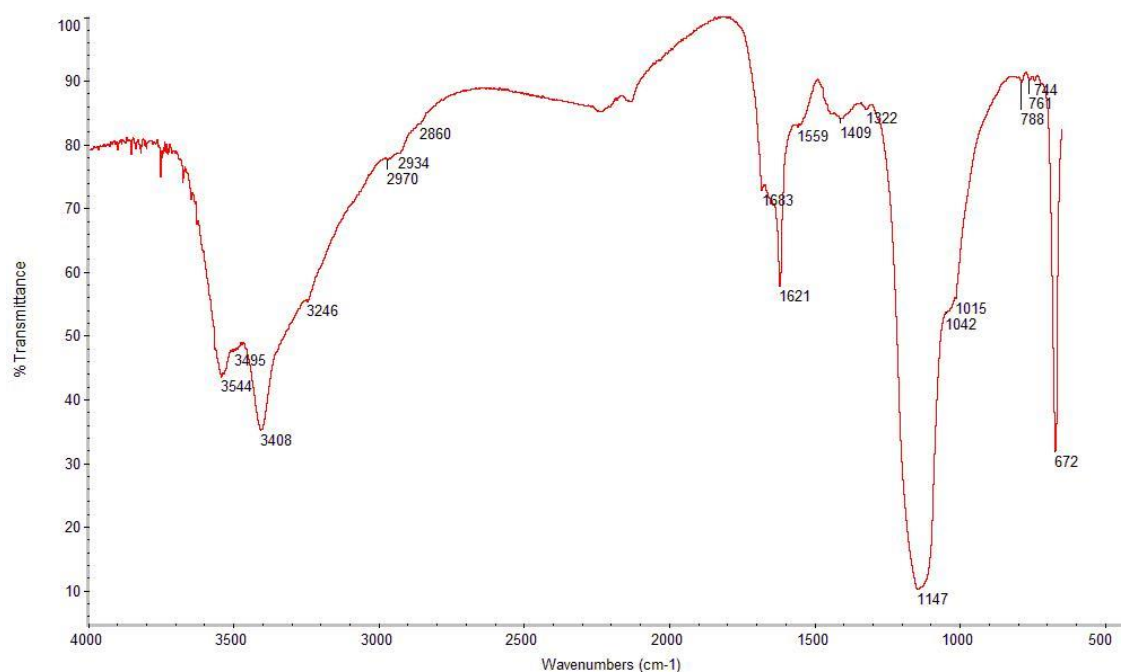


Fig. 76 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de gesso fino da amostra E46 (ouro brunido). Identificam-se bandas características de:

Sulfato de cálcio diidratado:

- 3544, 3408, 3246  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1683, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H
- 1147  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$
- 672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

Cola animal:

- 2934  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.
- $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  – amida I (banda não resolvida com a absorção a 1621  $\text{cm}^{-1}$ )
- 1559  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- $\sim 1451 \text{ cm}^{-1}$  – deformação C-H

Oxalatos:

- 1322  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$

Constitui uma exceção uma amostra de ouro mate do retábulo lateral da capela de Ancede (P12) em que se deteta sobretudo óleo (figura 77).

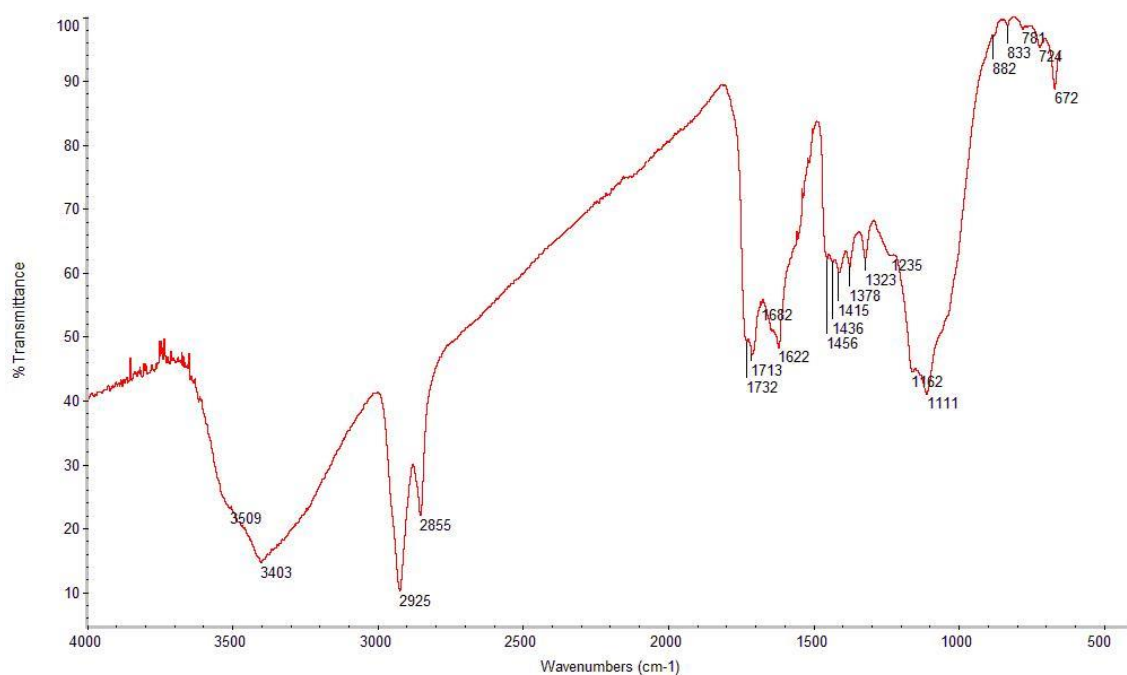


Fig. 77 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação da amostra P12 (ouro mate). Identificam-se bandas características de:

Sulfato de cálcio diidratado:

- 3509 e 3403  $\text{cm}^{-1}$  - elongações O-H
- 1622  $\text{cm}^{-1}$  - deformação O-H
- 1111  $\text{cm}^{-1}$  - elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$
- 672  $\text{cm}^{-1}$  - deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

Cola animal (?):

- 2925  $\text{cm}^{-1}$  - elongação C-H
- 1456  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-H

Óleo:

- 2925, 2855 -  $\text{cm}^{-1}$  - elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$
- 1732, 1713  $\text{cm}^{-1}$  - elongações C=O
- 1456  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-H
- 1378  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-H

Vestígios de cerussite (?):

- 1415, 833  $\text{cm}^{-1}$  - elongação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

Outros carbonatos:

- 1415  $\text{cm}^{-1}$  - elongação C-O
- 882  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-O

Oxalatos:

- 1323  $\text{cm}^{-1}$  - elongação C-O simétrica em grupos  $\text{COO}^-$

Os resultados obtidos para as camadas de preparação branca apontam para a estrutura dupla de gesso grosso e gesso fino como sendo a técnica usada na maioria dos casos, tal como sugerido pelos documentos históricos e pelos resultados de estudos anteriores, e independentemente de se tratar de áreas de ouro mate ou ouro brunido. Estamos na maior parte dos casos perante um material branco, de boa qualidade, embora se detetem frequentemente vestígios de silicatos, celestite e carbonatos na forma de impurezas.

Em alguns casos excepcionais detetaram-se carbonatos ou misturas de cargas de cálcio, silicatos e pigmentos de chumbo em substituição da tradicional camada de preparação. Estas exceções podem verificar-se tanto em obras eruditas como populares.

O aglutinante é quase sempre a cola animal, independentemente da técnica de douramento.

## **6.2. CAMADA DE BOLO:**

Na apresentação dos resultados analíticos consideram-se em primeiro lugar as amostras em que foi usado bolo e que constituem a grande maioria, independentemente de terem sido recolhidas de áreas de ouro mate ou de ouro brunido.

As amostras que correspondem a áreas de ouro mate em que foram usadas misturas de pigmentos e cargas serão apresentados no final da discussão dos dados de cada técnica analítica usada para a sua caracterização (SEM-EDS e FTIR).

### **6.2.1. PLM:**

Através da microscopia ótica, as camadas de bolo apresentam um aspeto geralmente homogéneo e cor laranja ou vermelha. A cor laranja é a mais frequente, quer no grupo do Porto, quer no grupo rural, e representa cerca de dois terços do total de amostras analisadas. A camada de bolo apresenta quase sempre algumas partículas negras dispersas (figuras 78 e 79).



Fig. 78 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra E4 (ampliação de 100 x), representativo das camadas de bolo mais frequentes, de cor laranja e com partículas negras dispersas.



Fig. 79 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra P47 (ampliação de 100 x), representativo das camadas de bolo mais frequentes, de cor laranja e com partículas negras dispersas.

As partículas negras observam-se também à superfície, em algumas das amostras em que foi possível remover mecanicamente a folha de ouro tal como pôde observar-se através das figuras 19 e 20.

Estas partículas foram associadas à adição de grafite, antigamente designada por *lápiz de chumbo*, proposta por alguns documentos históricos mencionados no capítulo 2. para facilitar o brunimento.

Em alguns casos, a tonalidade esbranquiçada sugere a mistura de uma carga branca, eventualmente usada como aditivo na camada de bolo (figuras 80 e 81).



Fig. 80 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra E29 (ampliação de 100 x), evidenciando-se mistura de carga branca aparentemente misturada na camada de bolo.



Fig. 81 – Imagem de PLM do corte estratigráfico da amostra P72 (ampliação de 100 x), evidenciando-se mistura de carga branca aparentemente misturada na camada de bolo.

No que concerne às propriedades que podem ser observadas através da microscopia ótica, as amostras dos dois conjuntos têm aparência quase sempre semelhante, não se registrando aspetos diferenciadores que possam ser relacionados com nenhum dos grupos em particular. Existem algumas variações, nomeadamente no que respeita à tonalidade, mais ou menos avermelhada ou acastanhada, à espessura, maior ou menor, e à presença das partículas brancas acima identificada mas que são comuns aos dois conjuntos.

#### 6.2.2. SEM:

Na imagem de SEM observa-se geralmente uma camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura frequentemente tabular, com aparência homogénea, constituída por partículas de dimensão muitíssimo mais reduzida comparativamente com as das camadas de gesso subjacentes e, aparentemente, de hábito predominantemente lamelar. As espessuras das camadas variam entre intervalos semelhantes nas amostras dos dois conjuntos: entre 5  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$  nas obras do Porto e entre 5  $\mu\text{m}$  e 90  $\mu\text{m}$  nas obras rurais.

As tabelas 47 e 48 resumem as espessuras medidas. As amostras de ouro mate em que foi usado bolo assinalam-se a azul. Algumas das amostras de ouro mate em que, em vez de bolo, foram usadas tintas estão marcadas a amarelo:

**Tabela 47 – Espessuras das camadas de bolo das amostras do grupo do Porto.**

	<b>Camada de bolo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>E1</b>	15-30
<b>E4</b>	30-35
<b>E6</b>	50-70
<b>E13</b>	20-25
<b>E14</b>	5 -10
<b>E19</b>	40-50
<b>E20</b>	50-60
<b>E28</b>	40-75
<b>E29</b>	30
<b>E34</b>	25-40
<b>E35</b>	30-50
<b>E38</b>	19-20
<b>E39</b>	10 -20
<b>E41</b>	15-30
<b>E46</b>	30-35
<b>E47</b>	50-75
<b>E64</b>	40-100
<b>E67</b>	20
<b>E76</b>	20-30
<b>E82</b>	20-40
<b>E84</b>	20-35
<b>E89</b>	5 -15
<b>E90</b>	5 -15
<b>E102</b>	30-40
<b>E103</b>	20-25
<b>E109</b>	25-50
<b>E110</b>	20-35
<b>E113</b>	30-60
<b>E114</b>	15-45
<b>E115</b>	20
<b>E117</b>	40-60
<b>E120</b>	15-25
<b>E122</b>	40-70

**Tabela 48 – Espessuras das camadas de bolo das amostras do grupo Rural.**

	<b>Camada de bolo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>P3</b>	20
<b>P12</b>	45-65
<b>P22</b>	150-175
<b>P28</b>	20
<b>P33</b>	5 -10
<b>P39</b>	20-40
<b>P40</b>	80-90
<b>P47</b>	45-70
<b>P70</b>	15-35
<b>P72</b>	30-45
<b>P75</b>	50-65
<b>P82</b>	20-30
<b>P83</b>	15-35
<b>P84</b>	50-60
<b>P91</b>	5 -10
<b>P95</b>	30
<b>P98</b>	30-45
<b>P100</b>	5 -15
<b>P105</b>	20-35
<b>P108</b>	30-50
<b>P113</b>	5 -15
<b>P115</b>	5-10
<b>P116</b>	5 -10
<b>P122</b>	5 -10
<b>P123</b>	25-50
<b>P128</b>	15-25
<b>P129</b>	15-20
<b>P133</b>	20-45
<b>P134</b>	30-40
<b>P137</b>	15-45
<b>P140</b>	10-20

Em ambos os casos existem amostras em que se observa uma grande homogeneidade no que respeita ao tamanho e forma das partículas, associada a uma acentuada compactação. Simultaneamente, registam-se também nos dois grupos amostras em que o aspeto das camadas é mais grosseiro e o tamanho das partículas é heterogéneo. As amostras em que se observa esse aspeto mais grosseiro são: E29 (retábulo mor de Matosinhos), E34 e E35 (retábulo lateral de Santa Clara), E39 (retábulo mor do Carmo), E67 (retábulo mor de São João da Foz), E76 e E82 (retábulo lateral de São João da Foz), E111 (retábulo mor de São João Novo), P28 (retábulo mor de Ancede), P39 (retábulo lateral de Santa Marinha do Zêzere), P40 e P47 (retábulo mor de São Miguel de Tresouras), P70 e P75 (painéis de São Martinho de Soalhães), P105 (retábulo mor de São Nicolau), P128 (retábulo e Santo António, em Campelo), P129 (retábulo mor de Santa Comba). Algumas das amostras em que essa heterogeneidade se verifica correspondem às camadas de bolos que, por OM, parecem incluir uma carga branca. No entanto, o estado de conservação de algumas amostras, bem como a fina espessura da maioria das



camadas de bolo, não permitem estabelecer uma relação direta entre o aspeto mais ou menos homogéneo e a presença de outras fases cristalinas eventualmente misturadas com os minerais argilosos. À semelhança do que foi referido anteriormente, não existem características observáveis através da imagem de SEM que possam ser relacionadas especificamente com um dos conjuntos em particular tal como pode ser observado através das figuras 82 a 85.

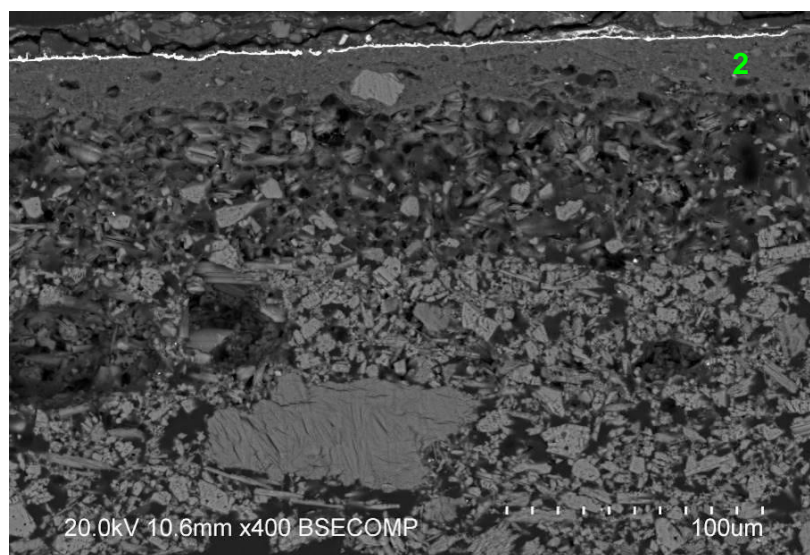


Fig. 82 – Imagem de SEM (BSE) do corte estratigráfico da amostra E14, evidenciando-se camada de bolo de aspeto compacto e homogéneo (2).

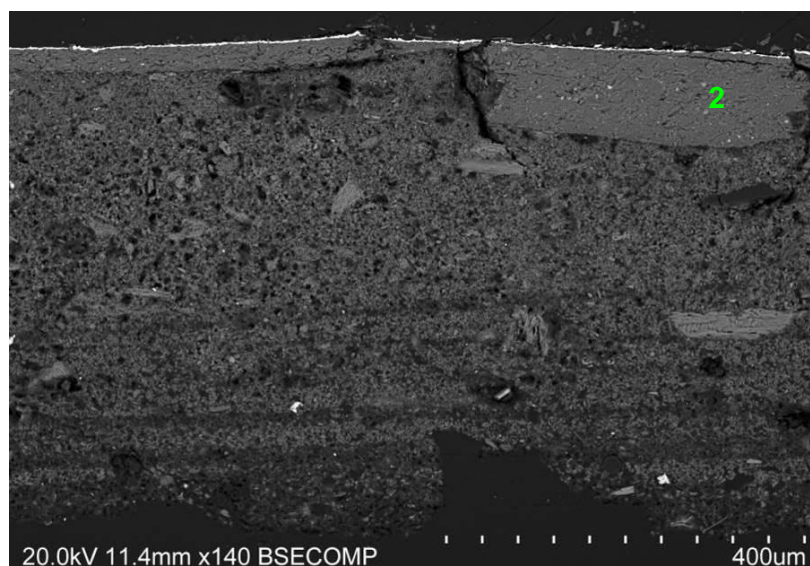


Fig. 83 – Imagem de SEM (BSE) do corte estratigráfico da amostra P95, evidenciando-se camada de bolo de aspeto compacto e homogéneo (2).



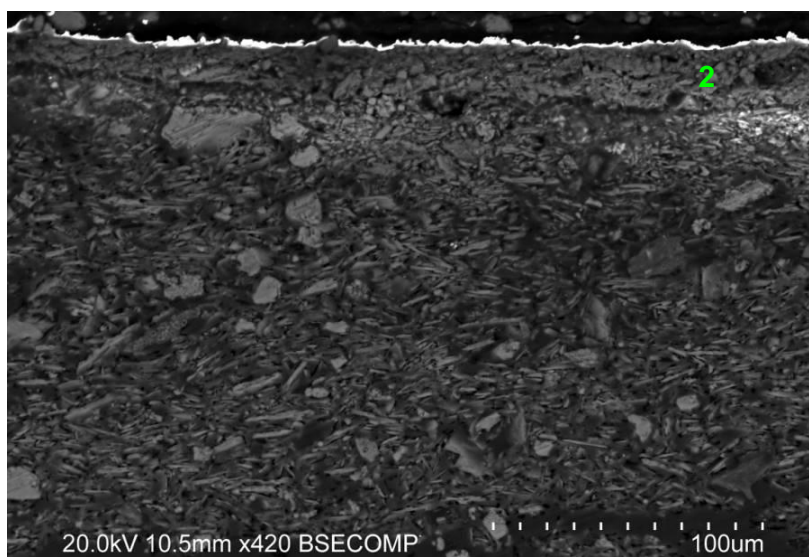


Fig. 84 – Imagem de SEM (BSE) do corte estratigráfico da amostra E39, evidenciando-se camada de bolo de aspeto grosseiro (2).

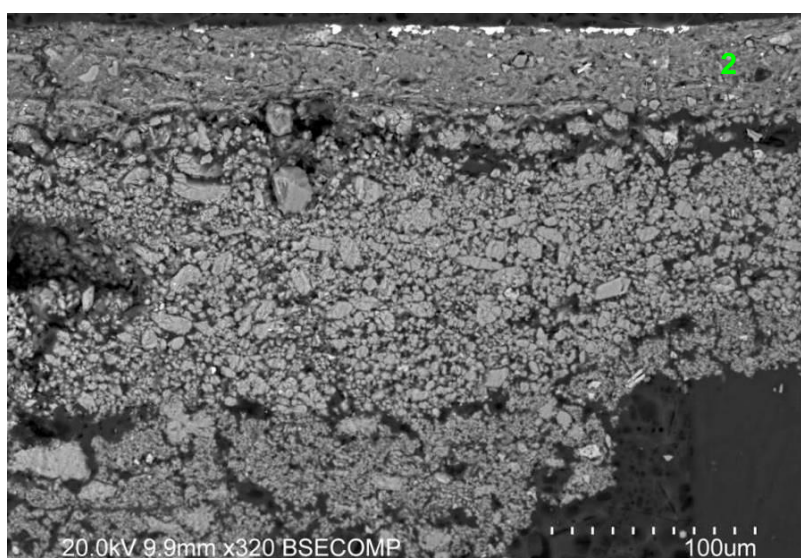


Fig. 85 – Imagem de SEM (BSE) do corte estratigráfico da amostra P108 evidenciando-se camada de bolo de aspeto grosseiro (2).

### 6.2.3. EDS:

Através da observação dos resultados da análise química as amostras dos dois conjuntos parecem revelar composição semelhante. A camada de bolo é constituída essencialmente por compostos de Al, Si e Fe, elementos que constituem minerais argilosos ricos em ferro. Na figura 86 observa-se um espectro representativo da camada de bolo da maioria das amostras de ouro brunido das obras em estudo:

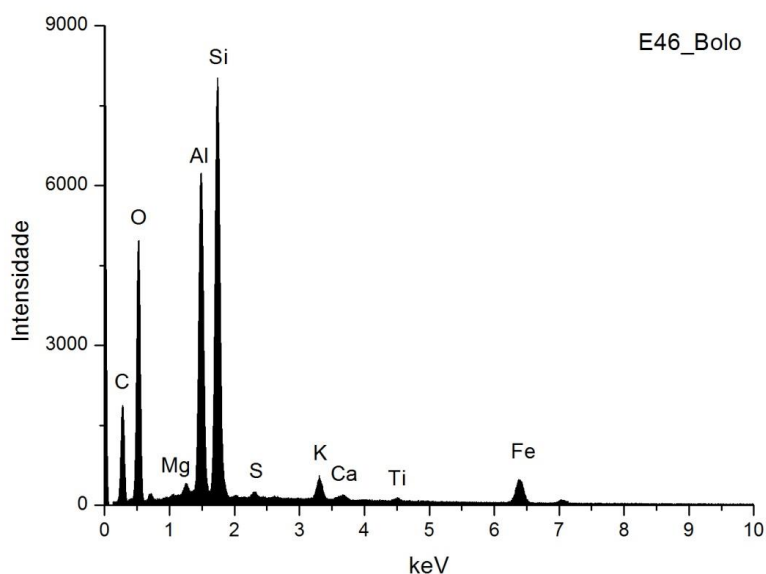


Fig. 86 – Espectro de EDS da camada de bolo da amostra E46.

As tabelas 49 e 50 resumem os cálculos de semiquantificação das concentrações mássicas elementares calculadas para as camadas de bolo dos dois conjuntos. Tal como no caso da preparação branca, não se representam nestas tabelas os valores correspondentes ao C e ao O. Na última coluna apresentam-se os valores da razão atómica normalizada entre Al e Si.

As camadas constituídas essencialmente por bolo, material usado em todas as áreas de ouro bruido e ainda em algumas das áreas de ouro mate, serão discutidas em primeiro lugar. As exceções, representadas pelas restantes áreas de ouro mate, serão discutidas posteriormente. Todas as amostras de ouro mate estão marcadas a azul.

**Tabela 49 – Concentrações (wt norm %) dos elementos identificados nas camadas de bolo do grupo do Porto.**

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl	P	Pb	Cr	Cu	Al/Si
E1	9,85	8,30	3,01	0,37	0,90	0,44		0,31	0,11						0,88
E4	16,46	14,41	5,01	0,77	1,27	0,35		0,29	0,28		0,13				0,91
E6 2a)	10,38	2,90	6,74		0,46	0,66		0,48				21,88			0,91
E6 2b)	4,37	1,34	2,48		0,47	0,55						54,78			0,91
E13	13,20	11,68	2,46	0,38	0,73	0,35		0,56				6,40			0,92
E14	12,25	10,08	2,25		0,82	1,15		0,31	0,44	0,21					0,86
E19	11,07	9,77	2,58		0,89	0,31		0,40							0,92
E20	13,44	9,69	3,10	0,39	0,86	1,00		0,44	0,29						0,75
E28	12,10	9,62	3,48	0,65	0,99			0,41	0,13	0,12	0,10				0,83
E29	15,11	13,51	4,73	0,51	1,16	0,55	0,42	0,41	0,10	0,02	0,10				0,93
E34	16,86	13,11	2,13	0,35	1,13	0,45		0,35	0,27						0,81
E35	14,20	9,90	1,29	0,71	0,71	1,40		0,26	0,83	0,10	0,06				0,73
E38	11,56	10,52	4,80	0,24	0,97	0,51	0,12	0,24	0,22	0,02					0,95
E39	11,36	9,43	2,52	0,42	0,78	0,43	0,37	0,45	0,17						0,86
E41	0,41	0,05				0,28						36,94	2,29		0,86
E46	14,74	12,33	5,15	0,49	1,36	0,31		0,29	0,23						0,87
E47	13,12	10,52	2,53	0,63	1,26	0,76	0,35	0,46	0,36						0,83
E64	14,99	11,05	3,91	0,18	0,97	0,64		0,38	0,04						0,77
E67	16,14	11,44	2,10	0,48	0,84	1,37	0,21	0,48	0,32		0,11				0,74
E76	13,65	12,86	1,88	0,27	1,16	1,07		0,43	0,41	0,38				0,58	0,98
E82	13,68	10,72	2,29	0,86	0,61	1,92		0,28	0,67					0,54	0,82
E84	10,25	7,81	2,03	0,59	0,46	0,52	0,76	0,20	0,32	0,08	0,09				0,79
E90	15,83	13,03	4,57	0,76	0,97	0,46		0,23	0,38						0,86
E89	13,19	8,95	3,00	0,21	0,71			1,58	0,16						0,71
E102	19,42	15,85	7,86	0,39	1,35	1,95		0,71	1,09						0,85
E103	12,27	10,41	3,68	0,50	0,80	0,65		0,23	0,31	0,02					0,88
E109	14,48	10,64	2,79	0,27	0,87	0,31		0,39	0,06	0,03					0,76
E110	18,24	11,81	2,14	0,52	0,94	0,68	0,32	0,45			0,02	1,97			0,67
E114	14,29	12,14	4,48	0,26	1,19	1,72		0,31	0,37	0,24					0,88
E115 2)						1,47						52,40			
E115 3)	4,23	1,75	2,09		0,23	2,16						25,37			0,43
E117	10,97	8,54	3,36	0,43	0,59	0,50	0,37	0,33	0,25	0,09	0,05				0,81
E120	13,14	10,42	2,25	0,53	1,09	0,09	0,49	1,42	0,11	0,03	0,08				0,83
E122	4,64	2,58	2,31	0,27	0,29	0,77		0,14		0,50	0,03	9,34			0,58

**Tabela 50 – Concentrações (wt norm %) dos elementos identificados nas camadas de bolo do grupo rural.**

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl	P	Pb	Cu	As	Al/Si
P3	9,70	6,94	1,28	0,75	0,93	1,14	0,79	0,18	0,62	0,15	0,12				0,75
P12	0,84	0,56	0,84	0,52		1,26						42,60			0,68
P22	1,27	0,70	0,53		0,12	8,04			5,27	1,37		16,67		9,08	0,57
P28	6,96	7,56	4,32	0,24	0,50	8,95	0,25	0,32	5,38	0,58	0,23	5,24			1,13
P33	13,8	10,69	4,47		1,11	1,93			1,19						0,83
P39	13,21	9,77	2,94	0,36	0,84	0,47	0,30	0,52			0,09	3,43			0,77
P40	13,27	10,11	5,25	0,39	0,85	0,64	0,23	0,44	0,17	0,03	0,02				0,79
P47	15,30	10,87	4,57	0,59	0,74	1,65		0,36	0,74		0,13				0,74
P70	17,09	12,19	2,29	0,38	0,98	0,22		0,42	0,19		0,06				0,74
P72	19,24	12,07	2,66	0,36	0,96	0,54		0,43	0,13	0,01	0				0,65
P75	13,14	9,94	2,41	0,45	1,02	1,93		0,33	0,16	0,08	0,08				0,79
P82	16,86	10,80	2,77	0,51	2,20	1,15	0,33	0,39	0,19	0,04	0,01				0,67
P83	11,98	8,18	1,35	0,39	1,57	2,98	0,23	0,23	0,23	0,10	0,11				0,71
P84	15,51	11,88	2,82	0,39	0,87	0,72		0,42	0,24		0,03				0,80
P91	20,50	11,90	3,36	0,30	1,13	0,66		0,47	0,17	0,08					0,60
P95	16,08	12,70	6,60	0,56	1,04	0,50	0,42	0,59	0,11	0,02	0,05				0,82
P98	15,13	10,47	4,09		0,84										0,72
P100	13,71	11,06	6,23	0,44	1,08	0,26		0,80	0,23	0,07	0,31				0,84
P105	15,78	12,04	6,15	0,50	1,03	0,33	0,35	0,76	0,32	0,07	0,26				0,79
P108	15,28	10,27	5,48	0,12	0,91	0,31		0,94							0,70
P113	13,57	12,33	4,85	0,44	1,73	1,80	0,53	0,55	0,65						0,95
P115	11,29	12,30	4,21	0,33	1,64	6,11	0,28	0,86	1,37						1,13
P116	9,62	8,64	9,12	0,07	0,51	2,44		0,40	0,34	0,05					0,93
P122	9,81	10,31	8,15	0,39	0,55	6,77		0,28	2,35	0,19					1,09
P123	14,95	11,30	1,91	0,39	1,28	0,41	0,30	0,47			0,01	2,27			0,79
P128	20,91	14,06	2,56	0,48	1,95	1,12	0,20	0,68	0,51						0,70
P129	12,57	10,87	3,26	0,48	0,82	1,75	0,40	0,25	1,13	0,04	0,28				0,90
P133	9,97	8,50	5,23	0,25	0,88	3,86	0,11	0,41	0,03	0,82	0,18				0,89
P134	14,98	12,66	6,17	0,42	1,03	2,36		0,40			0,04	3,44	0,97		0,88
P137	19,11	16,67	6,15	0,01	1,30	0,58		0,75	0,19	0,02					0,91
P140	15,59	15,29	3,82	0,56	0,93			0,43	0,05	0,05					1,02

Tal como esclarecido no capítulo 4, o total analítico não normalizado para as camadas de bolo situa-se entre 90% e 110% na maioria das amostras populares e em metade das amostras do Porto e entre 80% e 120% nas restantes, o que sugere que os erros nas medições desta camada são menores e mais constantes do que o que se verifica nas medições feitas nas camadas de gesso. Constituem exceções as amostras E1 (137%), E84 (158%), E117 (130%), E120 (70%), P3 (63%) e P137 (153%). A observação das tabelas não evidencia diferenças entre os valores medidos nestas amostras e a média geral. Apenas em E120 se regista um teor de Fe mais elevado do que na maioria, que só é comparável com o registado em amostras de ouro mate como E6 e E115, e que poderá dever-se, efetivamente, a uma maior concentração deste elemento, provavelmente associada à presença de um pigmento.

A razão atómica entre Al e Si é de 0,8 em média para ambos os conjuntos, o que sugere o predomínio de filossilicatos com estrutura 1:1 como os minerais argilosos do grupo da caulinite. O Si participará na estrutura cristalina de outros silicatos acessórios, como quartzo e feldspatos, frequentes na composição das argilas. As razões mais reduzidas

correspondem geralmente a amostras de ouro mate em que o bolo não constitui o componente principal e que serão discutidas mais adiante.

A distribuição do Ti também é semelhante ao que foi detectado nas referências em que predomina a caulinite.

Os teores de K sugerem ainda a presença de illite. Uma vez que a concentração de Na é geralmente inferior à de K e surge em apenas metade das amostras dos dois conjuntos, é provável que o feldspato potássico seja predominante. A concentração de Mg, também inferior à de K mas existente na maioria das amostras, pode também ser indicadora de illite e ainda de esmectite.

O teor de Fe é geralmente baixo e situa-se entre os valores obtidos para as referências de argilas usadas como referência e para os bolos BAV e BLATT, cujos resultados foram apresentados no capítulo anterior. Estes valores levam a sugerir a presença de Fe sobretudo como elemento que participa na estrutura dos silicatos, embora também possa ocorrer na forma de óxido.

O Ca surge quase sempre associado a S, o que aponta para a existência de gesso intencionalmente misturado com o bolo, embora o gesso também possa ocorrer como impureza no material argiloso. O Ca poderá ainda estar associado a outros minerais presentes sob a forma de impureza, nomeadamente carbonatos.

Os mapas de distribuição elementar que se apresentam nas figuras 87 e 88 são representativos do que pode ser observado na maior parte das amostras em estudo:

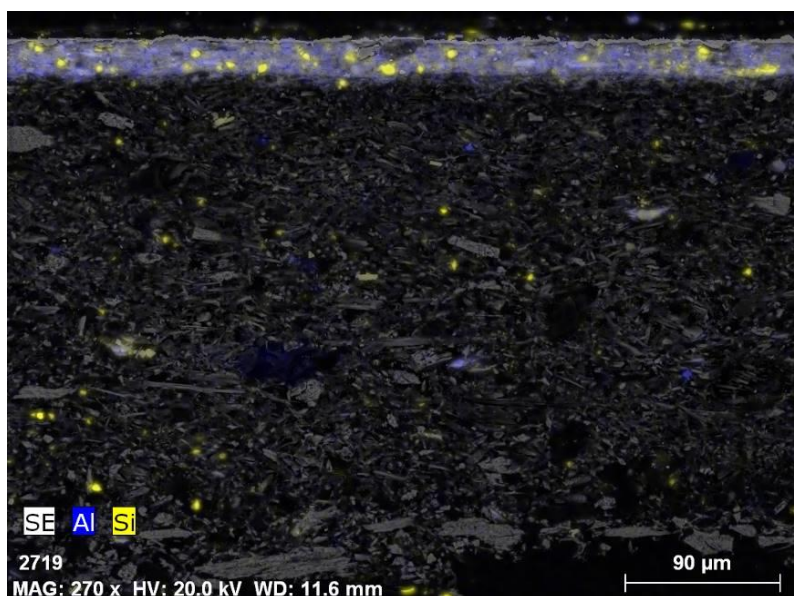


Fig. 87 – Imagem de SEM (SE) do corte estratigráfico da amostra E4, evidenciando-se os elementos maioritários na composição da camada de bolo.



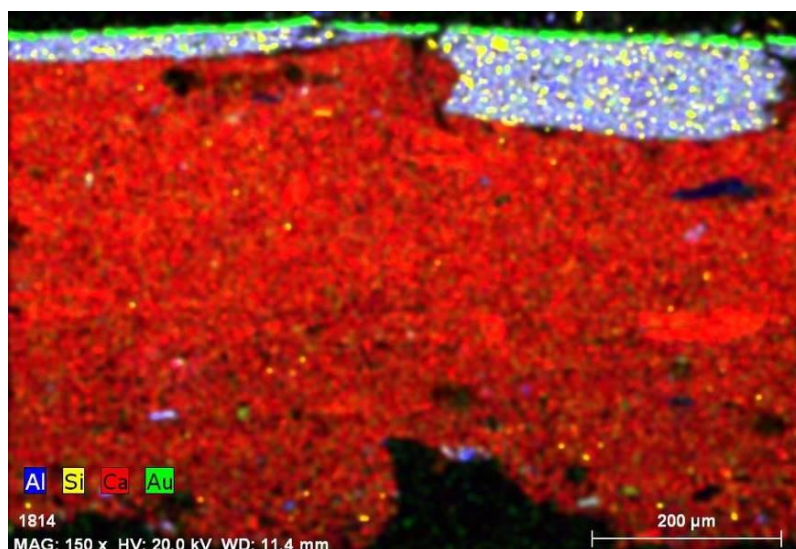


Fig. 88 – Imagem de SEM (BSE) do corte estratigráfico da amostra P95, evidenciando-se a composição elemental essencial da camada de bolo (Al e Si) e do gesso subjacente (Ca).

Com o objetivo de detetar eventuais variações na composição das diferentes amostras consideraram-se as razões atómicas elementares para os pares Fe/Al, K/Al, Ti/Al e Ca/Al. Na tentativa de perceber se a presença de Ca corresponde maioritariamente a gesso, calculou-se ainda a razão atómica entre Ca e S (tabelas 51 e 52).

**Tabela 51 – Razões atômicas elementares (at norm %) calculadas para alguns pares de elementos das camadas de bolo do grupo do Porto.**

	Fe/Al	K/Al	Ti/Al	Ca/Al	Ca/S
E1	0,18	0,07	0,02	0,04	3,28
E4	0,17	0,06	0,01	0,02	0,99
E6	1,12	0,11	0,09	0,15	0,99
E6	0,89	0,24	0,00	0,28	0,99
E13	0,10	0,04	0,03	0,02	
E14	0,11	0,06	0,02	0,08	2,10
E19	0,13	0,06	0,02	0,02	
E20	0,15	0,06	0,03	0,07	2,72
E28	0,17	0,07	0,02		
E29	0,17	0,06	0,02	0,03	4,36
E34	0,08	0,06	0,01	0,02	1,33
E35	0,06	0,05	0,02	0,10	1,35
E38	0,22	0,06	0,01	0,03	1,85
E39	0,13	0,06	0,03	0,03	1,99
E41		0,00	0,00	3,50	
E46	0,20	0,08	0,01	0,02	1,07
E47	0,12	0,08	0,02	0,05	1,70
E64	0,17	0,06	0,02	0,04	14,21
E67	0,09	0,05	0,02	0,08	3,46
E76	0,07	0,06	0,02	0,06	2,08
E82	0,10	0,04	0,01	0,12	2,29
E84	0,13	0,04	0,01	0,04	1,28
E90	0,17	0,05	0,01	0,02	0,97
E89	0,16	0,05	0,10		
E102	0,24	0,06	0,03	0,08	1,43
E103	0,17	0,05	0,01	0,04	1,68
E109	0,13	0,06	0,02	0,02	
E110	0,09	0,05	0,02	0,04	
E114		0,07	0,01		3,73
E115 2)	0,58			0,83	3,73
E115 3)	0,19	0,09	0,00	0,04	1,59
E117	0,10	0,05	0,02	0,01	0,67
E120	0,43	0,07	0,08	0,20	
E122	0,15	0,08	0,03	0,05	2,60

**Tabela 52 – Razões atômicas elementares (at norm %) calculadas para alguns pares de elementos das camadas de bolo do grupo Rural.**

	Fe/Al	K/Al	Ti/Al	Ca/Al	Ca/S
P3	0,09	0,09	0,01	0,11	1,47
P12	0,72	0,00	0,00	1,53	
P22	0,37	0,12	0,00	7,75	1,22
P28	0,28	0,05	0,02	0,80	1,33
P33	0,28	0,03	0,03	0,08	1,92
P39	0,15	0,06	0,03	0,03	
P40	0,25	0,06	0,02	0,04	3,01
P47	0,20	0,05	0,02	0,10	1,78
P70	0,09	0,06	0,02	0,01	0,95
P72	0,11	0,06	0,02	0,03	3,43
P75	0,12	0,07	0,02	0,13	9,72
P82	0,12	0,14	0,02	0,07	4,96
P83	0,08	0,13	0,02	0,25	10,40
P84	0,11	0,05	0,02	0,04	2,44
P91	0,14	0,07	0,02	0,04	3,05
P95	0,25	0,06	0,03	0,03	3,73
P98	0,19	0,06	0,00		
P100	0,27	0,07	0,04	0,02	0,90
P105	0,25	0,06	0,04	0,02	0,82
P108	0,26	0,06	0,05	0,02	
P113	0,19	0,10	0,03	0,10	2,21
P115	0,17	0,09	0,04	0,33	3,56
P116	0,51	0,04	0,03	0,19	5,82
P122	0,38	0,04	0,02	0,44	2,31
P123	0,08	0,08	0,02	0,02	
P128	0,09	0,10	0,03	0,05	1,74
P129	0,15	0,05	0,01	0,11	1,25
P133	0,30	0,07	0,03	0,31	107,87
P134	0,24	0,06	0,02	0,13	
P137	0,18	0,05	0,03	0,02	2,40
P140	0,12	0,04	0,02		

A média da razão Fe/Al é de 0,22 em ambos os conjuntos. No entanto, e observando cada uma das amostras individualmente, regista-se um valor cerca de duas ou mais vezes superior em algumas das amostras de ouro mate em que o bolo não é o único componente e que serão discutidas posteriormente. De entre as amostras que constituem a maioria, e em que o bolo é o componente principal, identifica-se uma maior proporção de Fe numa amostra erudita (E120) e em duas amostras rurais (P116 e P122).

As médias das razões K/Al e Ti/Al também são idênticas nos dois conjuntos (0,07 e 0,02, respetivamente). Registam-se proporções de K superiores à média nas amostras P82 e P83 e de Ti nas amostras E89 e E120.

No que respeita à razão Ca/Al, e excluindo as amostras de ouro mate, a média é de 0,05 no Porto e 0,10 no grupo rural, o que sugere uma utilização de cargas de Ca mais significativa nas obras populares. Nas camadas de bolo rurais, para além da proporção de Ca ser, de uma maneira geral, mais elevada os valores são também mais variáveis.



Se excluirmos as amostras de ouro mate e a amostra P133 em que a razão Ca/S é muito elevada (107,87), para o par Ca/S a razão média é de 2,6 no grupo do Porto, destacando-se a amostra (E64) em que o valor é bastante superior (14,21), e de 3,23 no grupo rural. Estes valores sugerem a presença de Ca simultaneamente na forma de sulfato e carbonato nos dois conjuntos mas de uma forma mais significativa no grupo rural.

Focando agora as amostras de ouro mate, verificou-se que em 2 das 8 obras eruditas em que foram usadas simultaneamente as técnicas de ouro brunido e ouro mate (tabela 53), as áreas de ouro mate foram preparadas com bolo semelhante ao das áreas de ouro brunido (E47 do cadeiral de São Bento da Vitória e E102 do retábulo de Nossa Senhora da Purificação):

**Tabela 53 – Resultados de EDS (wt norm %) de duas amostras de ouro mate em que foi usado bolo.**

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S
<b>E47</b>	13,12	10,52	2,53	0,63	1,26	0,76	0,35	0,46	0,36
<b>E102</b>	19,42	15,85	7,86	0,39	1,35	1,95		0,71	1,09

Nas restantes 6 obras eruditas em que foi usada a técnica de ouro mate, bem como nas 3 amostras de ouro mate pertencentes a 2 obras populares, identificam-se misturas com concentrações variáveis de pigmentos, sobretudo à base de Pb e Fe, minerais argilosos e cargas de Ca (tabela 54). As cores variam entre o bege, o amarelo e o vermelho:

**Tabela 54 – Resultados de EDS (wt norm %) das camadas de ouro mate constituídas por material argiloso, pigmentos e cargas.**

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl	P	Pb	Cr	As
<b>E6 2a)</b>	10,38	2,90	6,74		0,46	0,66		0,48				21,88		
<b>E6 2b)</b>	4,37	1,34	2,48		0,47	0,55						54,78		
<b>E41</b>	0,41	0,05				0,28						36,94	2,29	
<b>E110</b>	18,24	11,81	2,14	0,52	0,94	0,68	0,32	0,45			0,02	1,97		
<b>E115 2</b>						1,47						52,40		
<b>E115 3</b>	4,23	1,75	2,09		0,23	2,16						25,37		
<b>E122</b>	4,64	2,58	2,31	0,27	0,29	0,77		0,14		0,50	0,03	9,34		
<b>P12</b>	0,84	0,56	0,84	0,52		1,26						42,60		
<b>P22</b>	1,27	0,70	0,53		0,12	8,04			5,27	1,37		16,67		9,08
<b>P28</b>	6,96	7,56	4,32	0,24	0,50	8,95	0,25	0,32	5,38	0,58	0,23	5,24		

Na amostra E41 (retábulo mor da igreja do Carmo) foi detetado amarelo de Cr (cromato de chumbo), o que sugere que o douramento, que se pensa ter sido contratado em 1776, terá sido feito mais tardiamente ou então que as áreas de ouro mate corresponderão a uma intervenção posterior ao original. Embora o conhecimento do mineral natural, bem como das suas potencialidades para ser usado como pigmento, fossem conhecidas desde a década de 60 do século XVIII este pigmento terá começado a ser utilizado como pigmento na forma sintética somente a partir do início do século XIX, entre 1804 e 1809 (Kuhn e Curran 1986).

Na amostra E113, que apenas foi analisada por FTIR, identificaram-se apenas minerais argilosos. É possível, no entanto, que tenham sido usados também pigmentos de ferro ou chumbo na forma de óxidos, não detetáveis por esta técnica.

As figuras 89 e 90 representam dois mapas de distribuição de elementos exemplificativos das camadas descritas na tabela anterior:

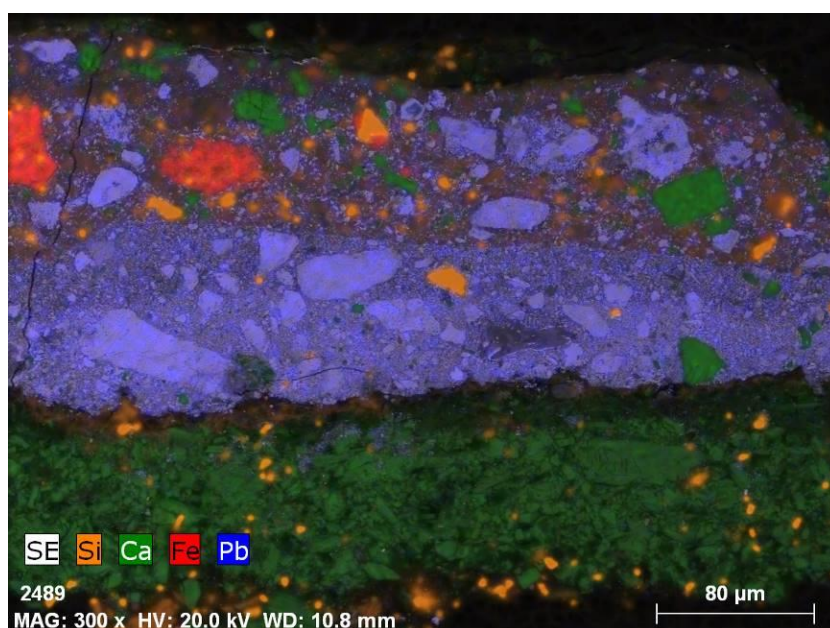


Fig. 89 – Imagem de SEM (SE) do corte estratigráfico da amostra E115, evidenciando-se a camada de tinta à base de Pb sobre a camada de gesso subjacente (Ca), em ambos os casos com vestígios de silicatos (Si).

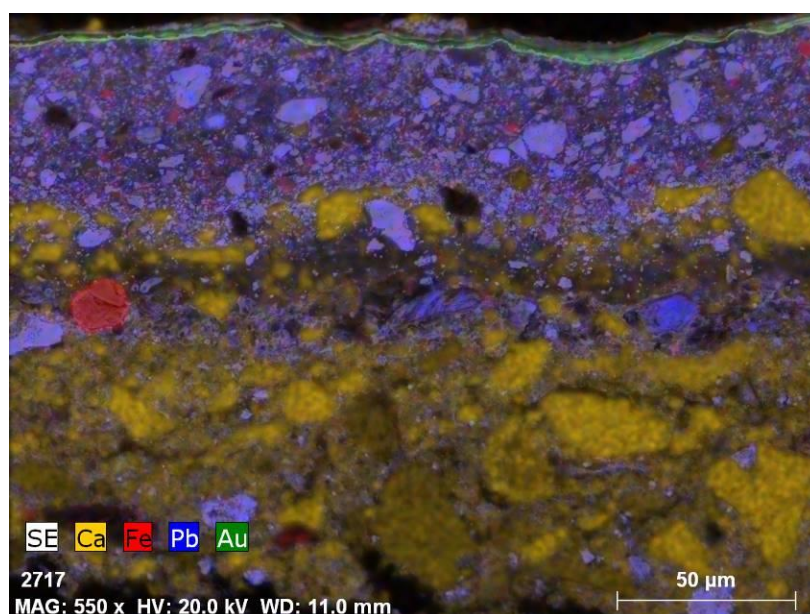


Fig. 90 – Imagem de SEM (SE) do corte estratigráfico da amostra P12, evidenciando-se a camada de tinta à base de Pb sobre a qual foi aplicada o ouro. Notam-se partículas de compostos de Fe, quer nesta camada, quer na de gesso subjacente (Ca).

#### 6.2.4. $\mu$ FTIR:

Tal como o esperado, nas amostras de ouro bruido analisadas por  $\mu$ FTIR identifica-se sobretudo cola proteica como aglutinante dos minerais argilosos (figura 91):

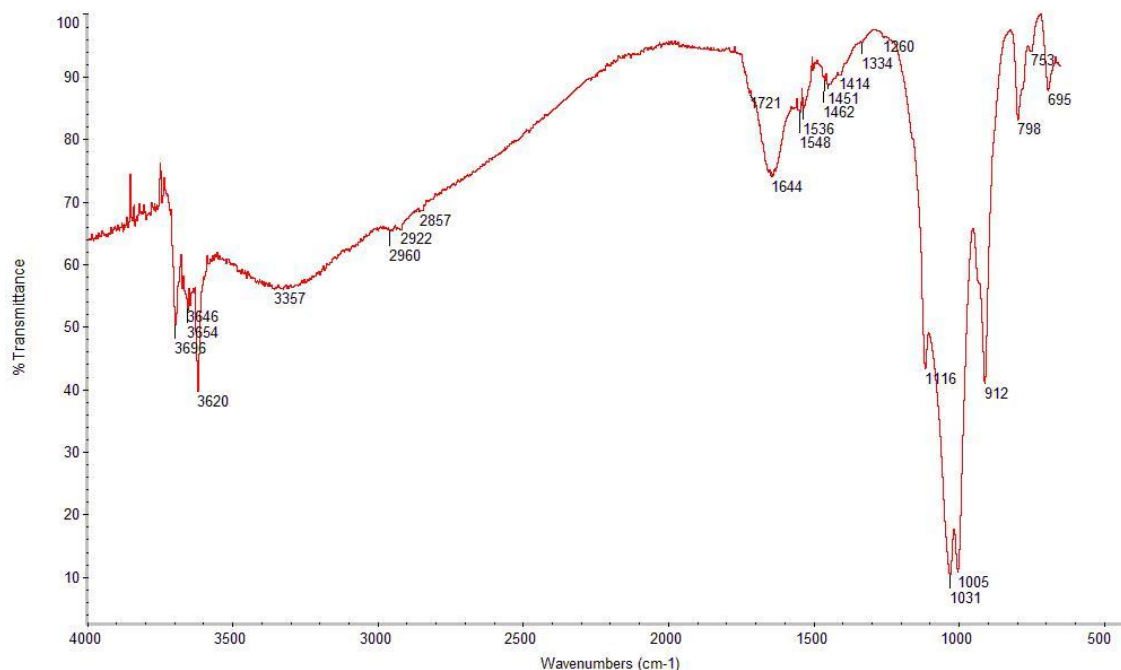


Fig. 91 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de bolo da amostra E46.

Identificam-se bandas características de minerais argilosos e cola animal:

Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3696, 3654, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1116, 1031  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1005  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 912  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 798, 695  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O
- 753  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

Cola animal:

- ~3080  $\text{cm}^{-1}$  – sobretom da banda a 1548  $\text{cm}^{-1}$
- 2922  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H
- 1644  $\text{cm}^{-1}$  – amida I
- 1548  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1451  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

Os vestígios de óleo e cera que se detetam pontualmente serão resultado de aplicações posteriores à execução original, provavelmente usados durante antigas intervenções de restauro (figura 92):

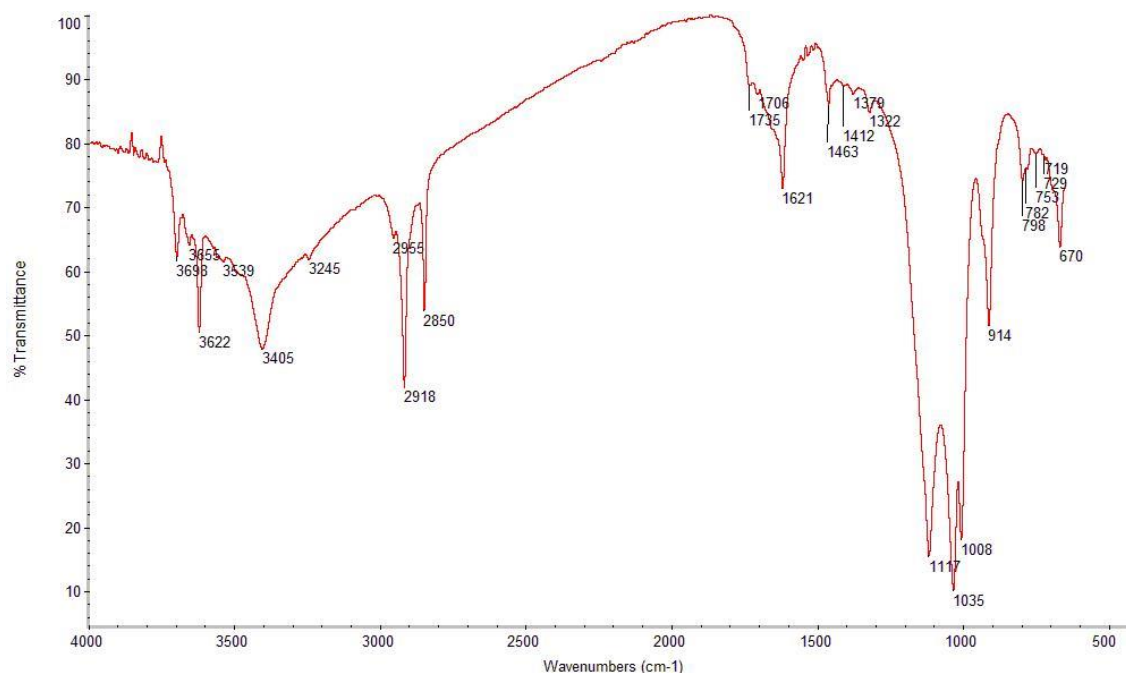


Fig. 92 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de bolo da amostra E103 (ouro brunido).

Para além dos minerais argilosos e da cola animal, identificam-se bandas características de gesso e sulfato de cálcio:

Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3698, 3655, 3622  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1117, 1035  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1008  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 798  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O
- 753  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

Cola animal:

- $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  – amida I (banda sobreposta pelas absorções do sulfato de cálcio)

Cera

- 2918, 2850  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H
- 1735  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O
- 1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H em grupos  $\text{CH}_2$
- Dupleto 719 / 729  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  rocking

Sulfato de cálcio

- 3404  $\text{cm}^{-1}$  – elongação O-H
- 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H
- 1117  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  (sobreposta com a banda da argila)
- 670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

Através desta técnica identificou-se óleo nas amostras de ouro mate, excluindo o cadeiral de São Bento da Vitória (E47), o retábulo de Nossa Senhora da Purificação (E102) e o retábulo mor de São João Novo (E113). Nos dois primeiros foi usada uma cola proteica para aglutinar o mesmo tipo de bolo usado nas áreas de ouro brunido. Nestes dois casos é possível que o aspeto mate tenha sido obtido através de uma substância filmogénea aplicada sobre a superfície metálica, para o que poderia ser usada a cola animal, que também produz um efeito mate. No retábulo de São João Novo foi usada uma resina

terpénica em substituição do óleo. É possível ainda que a resina, cujas bandas se sobrepõem às do óleo, tenha sido usada como verniz aplicado posteriormente.

Tal como esperado através da leitura dos resultados da análise química também se deteta sulfato de cálcio por  $\mu$ FTIR nas camadas de bolo, tanto em amostras de ouro mate como em amostras de ouro brunido.

Nas áreas de ouro mate em que foram usadas tintas identificam-se bandas que podem ser relacionadas com minerais argilosos, branco de chumbo e calcite. Considerando as informações recolhidas na documentação histórica, é possível ainda que tenham sido utilizados óxidos de Fe e óxido de Pb vermelhos que não são identificáveis através desta técnica (figura 93):

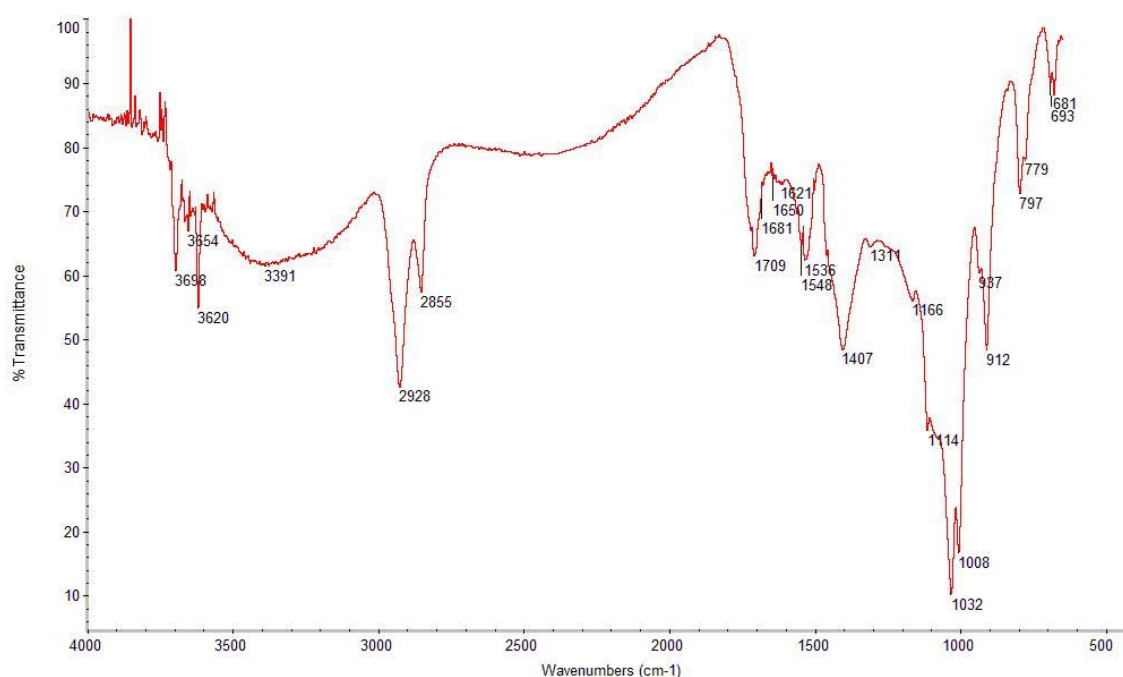


Fig. 93 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de tinta amarela aplicada sob o ouro na amostra E6. Identificam-se bandas características de:

Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3698, 3654, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1114, 1032  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1008  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 912  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 797, 693  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O

Óleo:

- 2928, 2855  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H
- 1709  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

Branco de chumbo:

- 1407  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )
- 681  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

Carboxilatos:

- 1536  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$

### **6.2.5. Análise estatística dos resultados:**

A análise detalhada da composição das camadas de bolo, que parecem apresentar uma grande semelhança geral, foi realizada através da análise estatística simples e multivariada dos resultados da análise química das camadas constituídas essencialmente por minerais argilosos. Excluíram-se as amostras em que foram detetados pigmentos, exceto no caso das amostras E122 e E110 em que, embora tenham sido usados aditivos, o bolo é o componente principal, tendo sido, por isso, também contempladas.

Os resultados da análise mineralógica obtidos por SR-XRD foram interpretados em separado. Por um lado, os resultados da análise química dizem respeito a um conjunto de amostras consideravelmente mais numeroso. Por outro, e tendo em conta o intervalo de ângulos limitado dos difratogramas obtidos, a análise mineralógica focou-se necessariamente na identificação dos minerais argilosos presentes nas camadas de bolo e na determinação da sua proporção relativa, não sendo possível obter informação suficiente sobre a variedade e proporção das restantes fases cristalinas.

Das tabelas gerais excluíram-se elementos vestigiais como P e Cl por não se relacionarem com nenhuma fase cristalina relevante para a interpretação dos resultados. Excluíram-se também os elementos que apenas podiam ser associados a pigmentos, como Pb e As.

#### **6.2.5.1. Análise estatística simples.**

##### **Matrizes de correlação:**

Para a análise estatística simples usaram-se os valores das concentrações mássicas normalizadas sem transformação. A análise estatística simples visou identificar os pares de elementos em que se verificam correlações positivas e negativas mais significativas. As correlações positivas permitem propor a associação de elementos num mesmo mineral enquanto as correlações negativas sugerem origens diferentes.

Nas matrizes de dados apenas se consideraram os resultados obtidos para as amostras das obras. Os resultados das argilas usadas como referência foram incluídos somente na análise multivariada.

Consideraram-se coeficientes de correlação significativos aqueles que são iguais ou superiores ao coeficiente de correlação determinado para um nível de confiança de 95%, segundo tabela calculada a partir do parâmetro t de Student e considerando o número de amostras.

### **CONJUNTO DE TODAS AS AMOSTRAS DOS GRUPOS ERUDITO E POPULAR**

Para o conjunto total de amostras (tabela 55) são significativos coeficientes de correlação superiores em módulo a 0,26 (57 amostras).

**Tabela 55 - Coeficientes de correlação calculados para o total das amostras eruditas e populares.**

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S
Si		<b>0,8008</b>	0,0622	0,0809	<b>0,4974</b>	<b>-0,2704</b>	-0,1723	0,2146	-0,1136
Al	<b>0,8008</b>		<b>0,3132</b>	0,0758	<b>0,5050</b>	-0,0598	-0,1879	0,2074	0,0917
Fe	0,0622	<b>0,3132</b>		-0,1996	0,0023	<b>0,3134</b>	-0,2065	0,1180	<b>0,2824</b>
Mg	0,0809	0,0758	-0,1996		0,0607	-0,0537	<b>0,3591</b>	-0,0698	0,1098
K	<b>0,4974</b>	<b>0,5050</b>	0,0023	0,0607		0,0923	0,1579	0,1823	0,0338
Ca	<b>-0,2704</b>	-0,0598	<b>0,3134</b>	-0,0537	0,0923		-0,0126	-0,0953	<b>0,7375</b>
Na	-0,1723	-0,1879	-0,2065	<b>0,3591</b>	0,1579	-0,0126		0,0845	0,0300
Ti	0,2146	0,2074	0,1180	-0,0698	0,1823	-0,0953	0,0845		-0,1123
S	-0,1136	0,0917	<b>0,2824</b>	0,1098	0,0338	<b>0,7375</b>	0,0300	-0,1123	

O elevado coeficiente de correlação entre Al e Si sugere um predomínio de aluminossilicatos, corroborado pelo predomínio de minerais do grupo da caulinite identificado através da análise mineralógica. A correlação significativa entre Al e K sugere a ocorrência de ilite, apoiada também na análise mineralógica.

O Fe integrará a estrutura dos aluminossilicatos, considerando a correlação significativa com Al.

É possível propor a presença de gesso a partir da correlação positiva fortemente significativa entre Ca e S.

Ca tem ainda correlação significativa com Fe, o que pode sugerir a hipótese de óxidos de ferro e gesso terem sido adicionados em concentrações sensivelmente proporcionais.

A correlação significativa entre Mg e Na poderia sugerir a presença de esmectite. No entanto, não há correlação significativa entre Mg e os elementos associados à estrutura dos silicatos (Al e Si). A sua presença é confirmada apenas através da análise mineralógica. No caso de Na a correlação negativa com Al e Si e a sua deteção em apenas metade das amostras dos dois conjuntos, e em muito baixas concentrações, não permite associar a sua participação na estrutura de um grupo de minerais específico.

Estes resultados foram comparados com a observação dos gráficos de dispersão x/y preparados para cada par de elementos com correlação mais significativa (Al/Si, K/Al, S/Ca) com a finalidade de observar a distribuição dos pontos e detetar *outliers* (figuras 94 a 96).



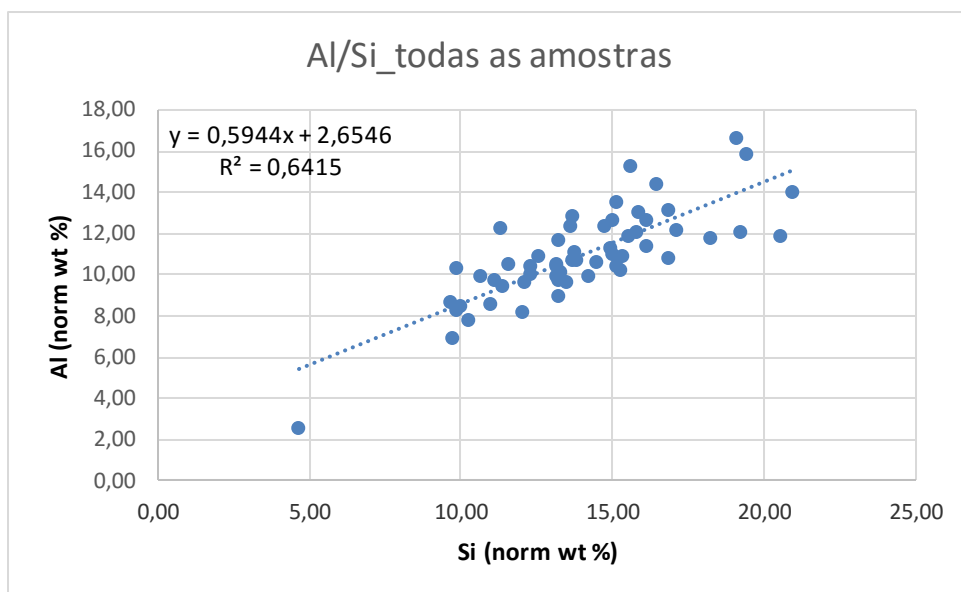


Fig.94 - Todas as amostras: gráfico de dispersão para o par Al/Si.

O ponto que se destaca das restantes amostras no gráfico Al/Si por ter menor teor de Al corresponde à amostra de ouro mate do retábulo dos Santos Mártires de Marrocos (E122) em que se detetaram pigmentos misturados com o bolo.

No que respeita ao par Ca/S, os quatro pontos que se afastam da linha de tendência e que correspondem a menores proporções de S relativamente a Ca correspondem às amostras P75, P83, P116 e P133 em que a razão Ca/S é acentuadamente superior à média, o que pode sugerir nestes casos a presença de calcite.

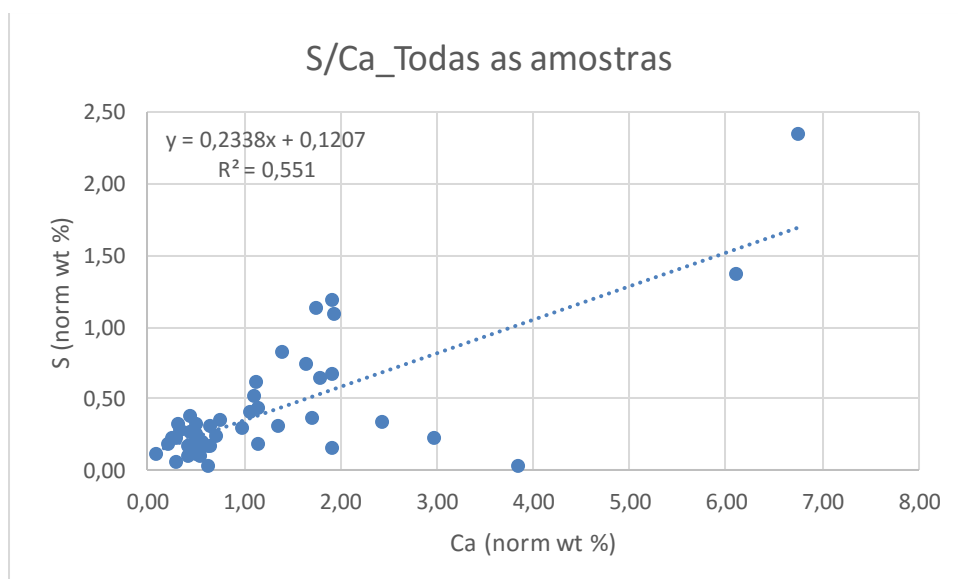


Fig.95 - Todas as amostras: gráfico de dispersão para o par S/Ca.



O gráfico obtido para o par K/Al revela uma dispersão bastante maior, evidente através do valor de  $R^2$ . As amostras que se afastam da linha de tendência pertencem todas ao grupo P (P82, P83, P113, P115, P128).

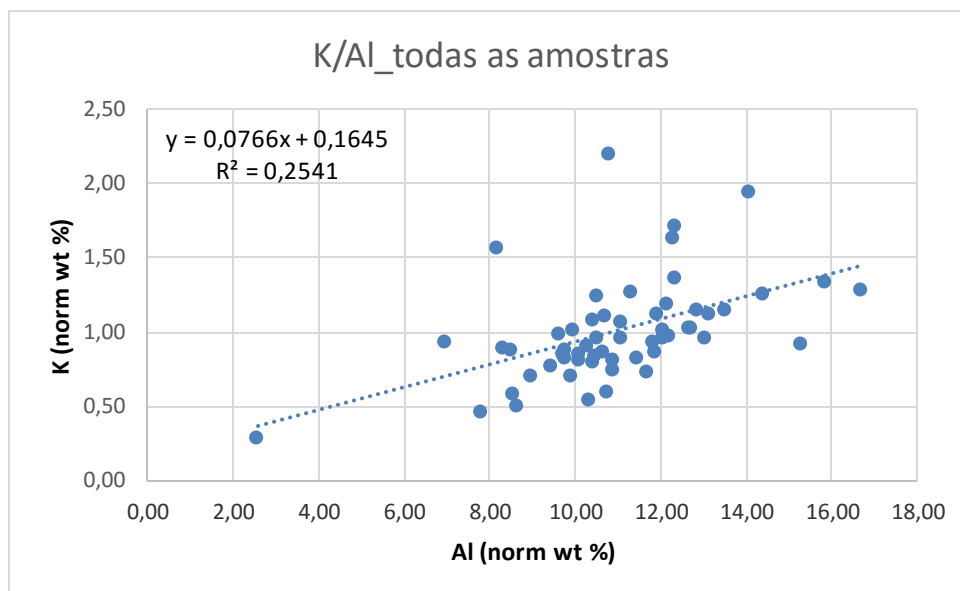


Fig.96 - Todas as amostras: gráfico de dispersão para o par K/Al.

A interpretação das correlações calculadas para o conjunto total das amostras parece evidenciar sobretudo semelhanças, embora os pontos que mais claramente se afastam da linha de tendência nos gráficos de dispersão pertençam sobretudo ao grupo P.

É possível identificar como componentes das camadas de bolo aluminossilicatos e gesso.

Com o objetivo de identificar eventuais diferenças entre os dois conjuntos de obras, erudito e popular, repetiram-se os cálculos para cada um dos conjuntos em separado.

## GRUPO DO PORTO

Para o conjunto de amostras do Porto (tabela 56) são significativos coeficientes de correlação superiores em módulo a 0,36 (29 amostras).

**Tabela 56 - Coeficientes de correlação calculados para o conjunto de amostras do Porto.**

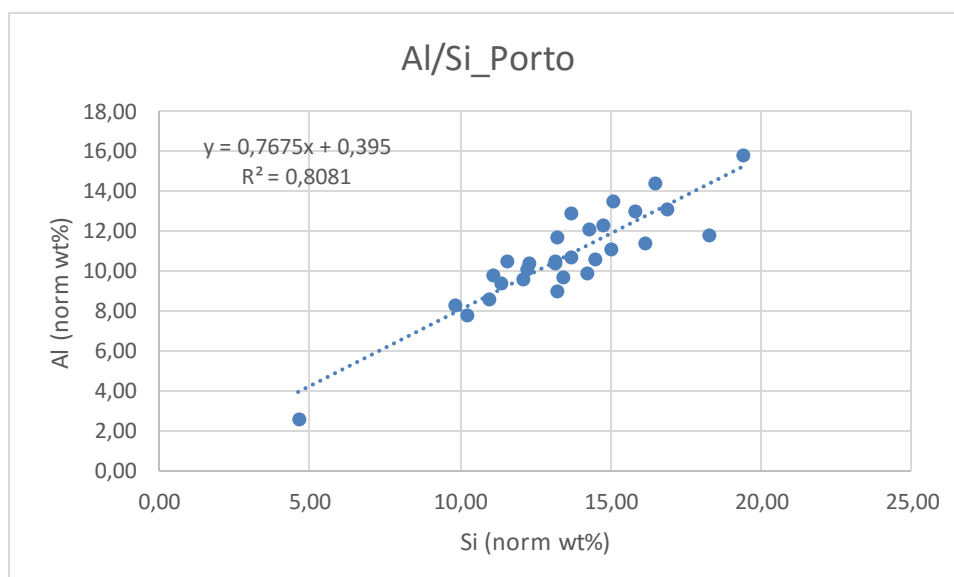
	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S
Si		<b>0,8991</b>	<b>0,3840</b>	0,2518	<b>0,6603</b>	0,2671	-0,1161	0,1684	<b>0,3813</b>
Al	<b>0,8991</b>		<b>0,5270</b>	0,2036	<b>0,8005</b>	0,2238	-0,1518	0,0702	<b>0,3813</b>
Fe	<b>0,3840</b>	<b>0,5270</b>		0,0372	<b>0,5601</b>	0,1187	-0,2062	-0,0225	0,2896
Mg	0,2518	0,2036	0,0372		0,0582	0,0867	0,2408	-0,1335	0,3182
K	<b>0,6603</b>	<b>0,8005</b>	<b>0,5601</b>	0,0582		0,0307	-0,1518	0,1229	0,1837
Ca	0,2671	0,2238	0,1187	0,0867	0,0307		-0,1930	-0,2580	<b>0,7574</b>
Na	-0,1161	-0,1518	-0,2062	0,2408	-0,1518	-0,1930		0,1364	-0,1532
Ti	0,1684	0,0702	-0,0225	-0,1335	0,1229	-0,2580	0,1364		-0,0790
S	<b>0,3813</b>	<b>0,3813</b>	0,2896	0,3182	0,1837	<b>0,7574</b>	-0,1532	-0,0790	

O elevado coeficiente de correlação para o par Al/Si sugere um predomínio de aluminossilicatos.

A leitura da tabela parece apontar para a presença de ilite através do elevado coeficiente de correlação entre K/Al e K/Si. A correlação significativa entre Fe e K pode relacionar-se também com a presença da ilite. Além disso, Fe tem uma correlação significativa com Al e Si, o que permite associar este elemento à estrutura dos aluminossilicatos.

O Ca apenas tem correlação significativa com S, o que aponta para a existência de gesso.

À semelhança do que foi apresentado para o conjunto total das amostras, estes resultados foram comparados com a observação dos gráficos de dispersão x/y preparados para cada par de elementos com correlação mais significativa (figuras 97 a 101).



**Fig.97 - Porto: gráfico de dispersão para o par Al/Si.**

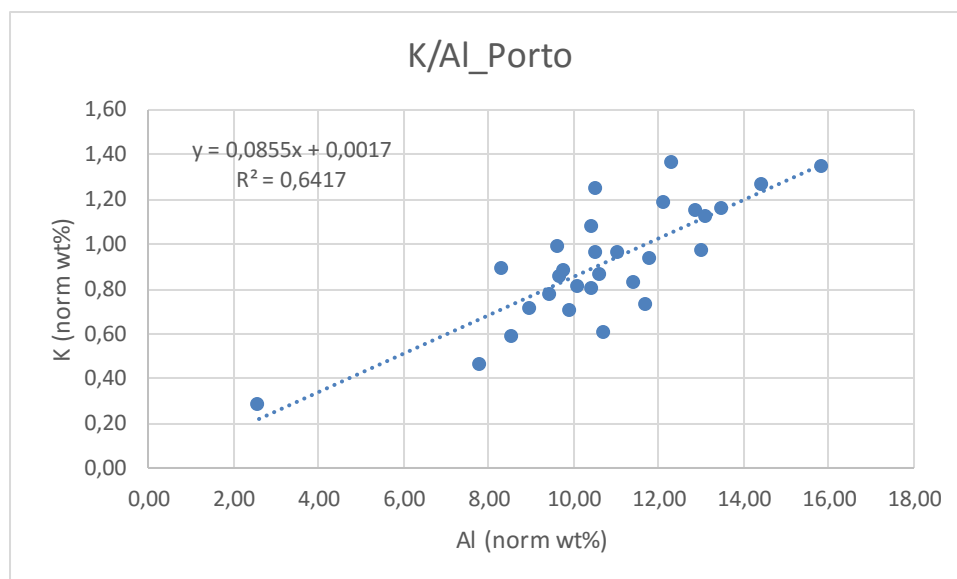


Fig.98 - Porto: gráfico de dispersão para o par K/Al.

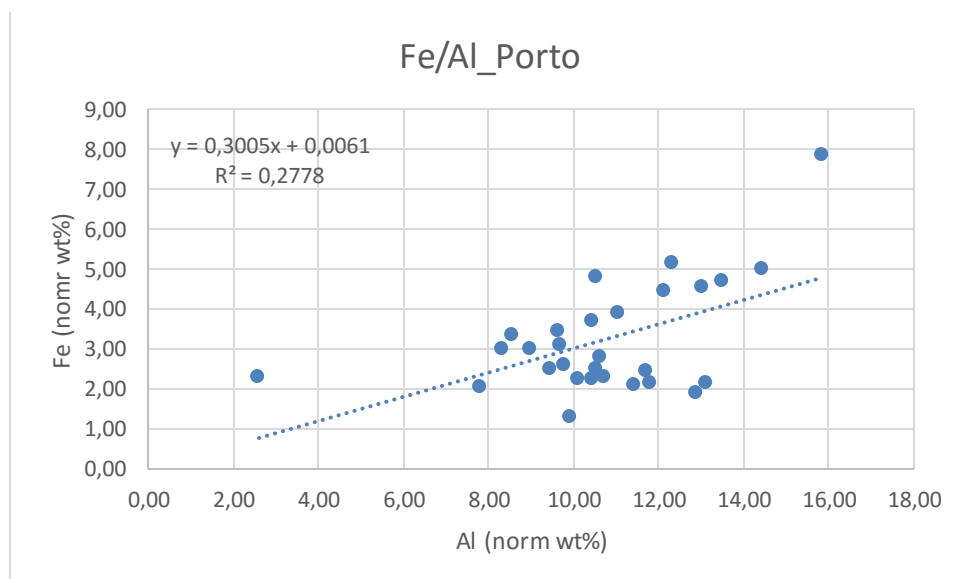


Fig.99 - Porto: gráfico de dispersão para o par Fe/Al.

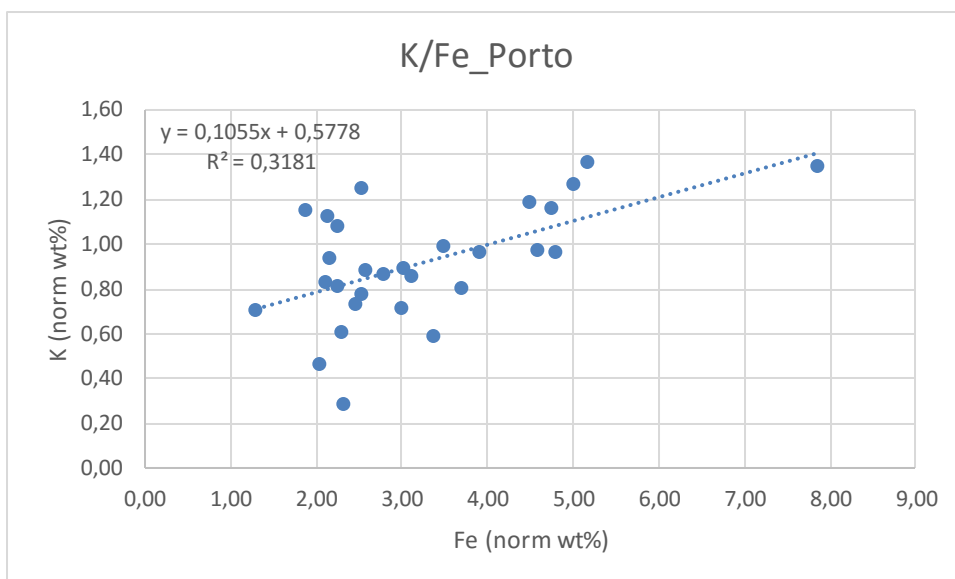


Fig.100 - Porto: gráfico de dispersão para o par K/Fe.

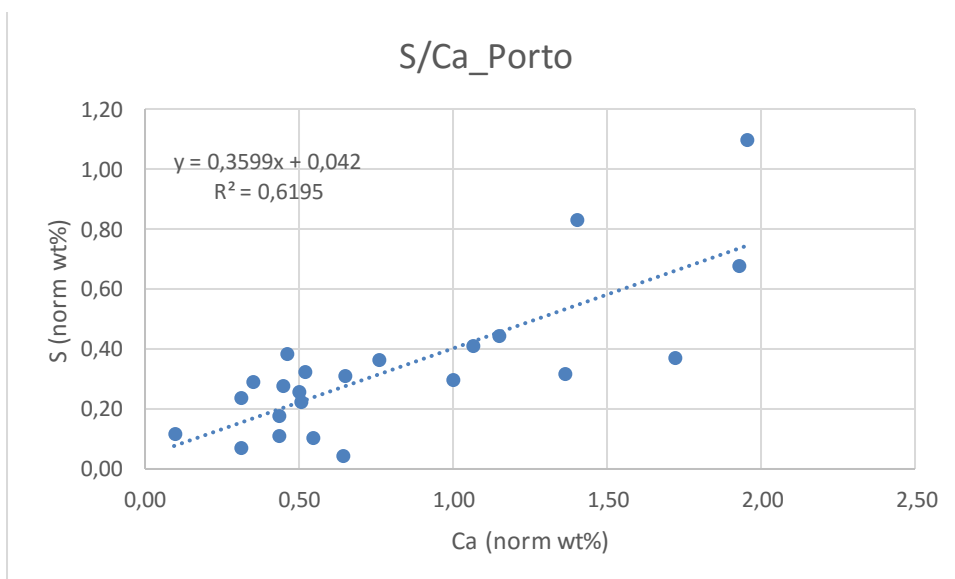


Fig.101 - Porto: gráfico de dispersão para o par S/Ca.

Observa-se que o valor de  $R^2$  nos gráficos de dispersão dos pares Al/Si, K/Al, que se relacionou com a existência de ilite, é maior no grupo do Porto comparativamente com o que se observa no conjunto total das amostras, o que indica que há algumas diferenças entre os dois grupos no que diz respeito aos aluminossilicatos. O mesmo se observa para o par S/Ca, o que sugere que a importância do gesso relativamente aos outros minerais que contêm Ca também é diferente nos dois grupos. Observa-se uma maior dispersão no gráfico do par Fe/K comparativamente com o que se regista para Fe/Al.

## GRUPO RURAL

Para o conjunto de amostras rurais (tabela 57) são significativos coeficientes de correlação superiores em módulo a 0,37 (28 amostras).

Tabela 57 - Coeficientes de correlação calculados para o conjunto de amostras rurais.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S
Si		<b>0,6982</b>	-0,2449	-0,0398	<b>0,3663</b>	<b>-0,5882</b>	-0,2702	0,2808	<b>-0,3934</b>
Al	<b>0,6982</b>		0,1134	-0,0587	0,2878	-0,2544	-0,2646	<b>0,4348</b>	-0,0884
Fe	-0,2449	0,1134		-0,3400	<b>-0,3889</b>	0,2840	-0,2876	0,2636	0,2407
Mg	-0,0398	-0,0587	-0,3400		0,1498	-0,0428	<b>0,5477</b>	0,0441	0,0566
K	<b>0,3663</b>	0,2878	<b>-0,3889</b>	0,1498		0,0069	0,3310	0,2591	-0,0690
Ca	<b>-0,5882</b>	-0,2544	0,2840	-0,0428	0,0069		-0,0095	-0,0837	<b>0,7377</b>
Na	-0,2702	-0,2646	-0,2876	<b>0,5477</b>	0,3310	-0,0095		0,0094	0,0936
Ti	0,2808	<b>0,4348</b>	0,2636	0,0441	0,2591	-0,0837	0,0094		-0,1733
S	<b>-0,3934</b>	-0,0884	0,2407	0,0566	-0,0690	<b>0,7377</b>	0,0936	-0,1733	

O elevado coeficiente de correlação para o par Al/Si sugere um predomínio dos minerais argilosos.

Nas amostras rurais a correlação entre K/Si é significativa mas bastante mais baixa comparativamente com o grupo do Porto (0,37). No que respeita a K/Al a correlação não é significativa, o que poderá sugerir uma menor importância da illite no grupo de amostras rurais. O coeficiente de correlação entre Ti/Al, que pode ser associado à presença de caulinite, é significativo no conjunto rural (0,43), ao contrário do que sucedia no grupo do Porto.

Não se regista correlação positiva entre Al e Fe, o que, associada à correlação negativa significativa entre Fe e K poderá reforçar a hipótese de predomínio da caulinite. Por outro lado, e também por oposição ao que se verificava anteriormente, estes valores sugerem que, no grupo rural, a presença de Fe estará mais significativamente associada à presença de óxidos do que no grupo do Porto.

Ca tem correlação positiva significativa com S, o que aponta para a existência de gesso.

Também neste caso, os resultados foram comparados com a observação dos gráficos de dispersão x/y preparados para cada par de elementos com correlação mais significativa (Al/Si e Ca/S) (figuras 102 e 103).

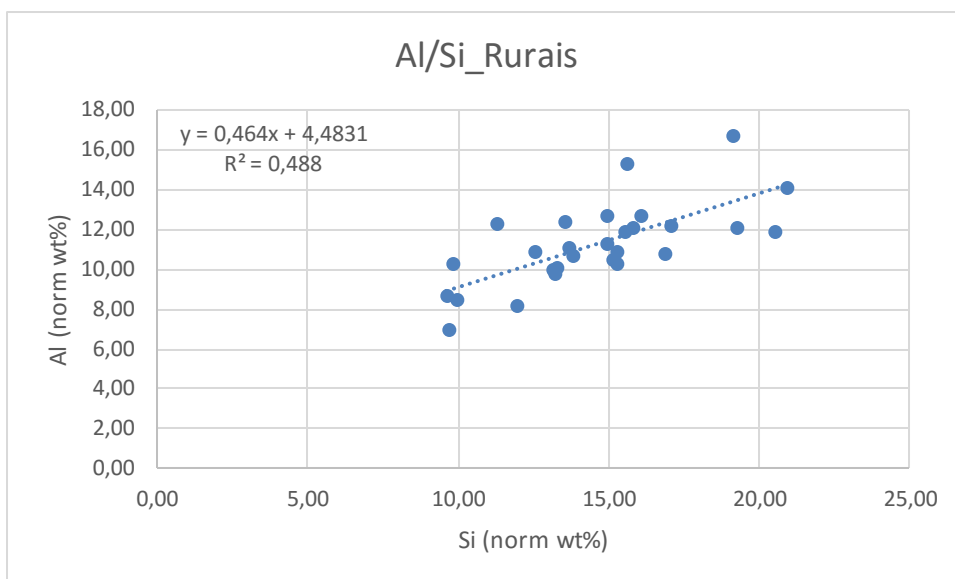


Fig.102 - Rurais: gráfico de dispersão para o par Si/Al.

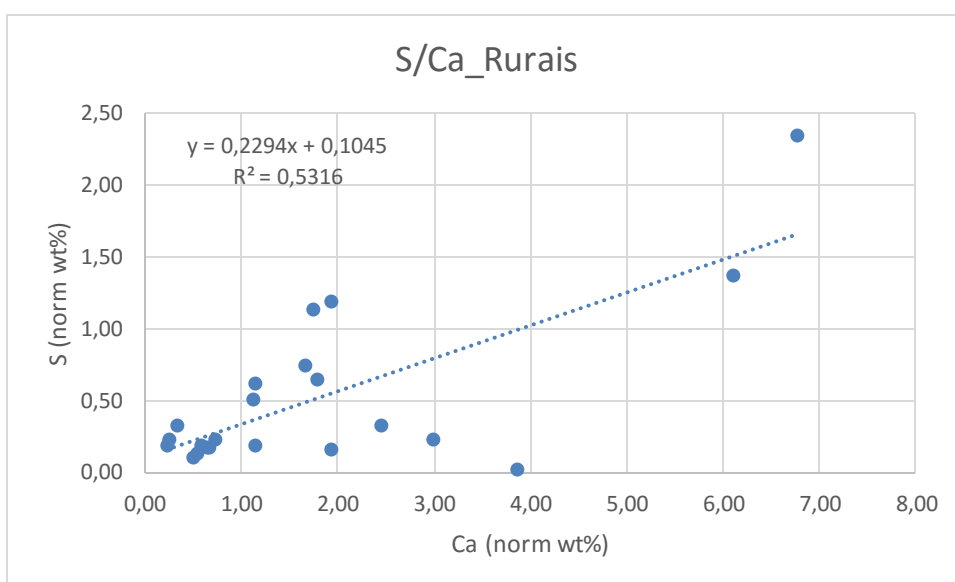


Fig.103 - Rurais: gráfico de dispersão para o par Ca/S.

Verifica-se uma maior dispersão através do valor de  $R^2$  que é mais baixo em relação ao que se registou no grupo do Porto para os mesmos pares de elementos, o que sugere maior heterogeneidade do conjunto das obras rurais.

Os coeficientes de correlação calculados para os grupos erudito e popular sugerem diferenças entre as obras dos dois conjuntos que se diluem quando os resultados são abordados globalmente. Aparentemente a ilite tem maior importância no grupo do Porto enquanto a caulinite parece ser predominante no grupo rural. A correlação entre Fe/Al que se verifica no Porto não é observada no conjunto de obras rurais, o que aponta para uma

presença deste elemento na forma de óxido mais significativa nas obras rurais. A distribuição de gesso parece mais variável no grupo rural.

Face ao exposto, e embora existam semelhanças entre todas as amostras, a interpretação dos dados obtidos sugere que no grupo do Porto se regista maior homogeneidade enquanto no grupo rural se evidencia uma maior variação da composição, eventualmente acentuada pela proporção de aditivos como gesso e óxidos de ferro.

#### **6.2.5.2. Análise estatística multivariada:**

Com o objetivo de se aprofundar o conhecimento das diferenças e semelhanças entre as amostras estudadas procedeu-se à análise estatística multivariada dos resultados de EDS segundo os métodos de análise de componentes principais (ACP) e análise grupal (AG). Para o efeito, tomaram-se os logaritmos das concentrações mássicas elementares. A transformação teve por objetivo aproximar a distribuição dos resultados a uma distribuição normal facilitando assim a sua interpretação.

Nesta análise foram incluídas as quatro referências de argilas de composição conhecida de forma a perceber qual a referência que mais se aproximaria da composição da maioria dos bolos usados nas obras.

##### **6.2.5.2.1. Análise de componentes principais (ACP):**

O objetivo desta análise é o de obter o menor número possível de combinações lineares (componentes) das diferentes variáveis (elementos) que representem a maior variância no universo de amostras em estudo. Os resultados são apresentados em gráficos de duas dimensões. Pretendia-se sobretudo verificar a possibilidade de formação de grupos de amostras semelhantes.

#### **ACP - CONJUNTO DE TODAS AS AMOSTRAS**

Do conjunto de todas as amostras foram extraídos 4 componentes que somam 73,5% da variância total do sistema (tabela 58):

**Tabela 58 – Conjunto total das amostras: componentes principais e respetiva variância.**

Componente	Valor próprio	Variância (%)	Variância acumulada (%)
1	2,67974	29,775	29,775
2	1,50563	16,729	46,504
3	1,28761	14,307	60,811
4	1,14658	12,740	73,551
5	0,757507	8,417	81,967
6	0,597898	6,643	88,611
7	0,459239	5,103	93,713
8	0,380786	4,231	97,944
9	0,185015	2,056	100,000

A tabela 59 permite identificar quais as variáveis predominantes em cada componente.

**Tabela 59 - Conjunto total das amostras: contribuição das diferentes variáveis para as componentes principais.**

	Componente	Componente	Componente	Componente
	1	2	3	4
<b>Si</b>	0,517797	0,259291	-0,0602011	0,150408
<b>Al</b>	0,534732	0,0660373	0,0836569	0,0993649
<b>Fe</b>	0,233585	-0,452355	0,434134	0,0803672
<b>Mg</b>	-0,132211	0,636869	-0,0857596	0,0491139
<b>K</b>	0,425961	0,365438	0,0031178	-0,253204
<b>Ca</b>	-0,107739	0,095715	0,696032	-0,320879
<b>Na</b>	-0,0631457	0,00748524	0,0828415	0,861124
<b>Ti</b>	0,396752	-0,181269	0,0720968	0,0380793
<b>S</b>	-0,139486	0,377571	0,544995	0,220393

Verifica-se que o primeiro componente corresponde fundamentalmente aos aluminossilicatos (Si, Al, K, Ti e também Fe), o segundo sobretudo ao Mg mas ainda a K, S e Si, o terceiro ao gesso (Ca e S) e a Fe e o quarto sobretudo ao Na.

Observa-se em seguida as projeções em diferentes planos. No primeiro conjunto de gráficos (figuras 104 a 106) representa-se a distribuição das variáveis, das amostras das obras (em pontos) e identificam-se as argilas usadas como referência. No segundo conjunto de gráficos (figuras 107 a 109) identificam-se todas as amostras por forma a observar a possibilidade de formar conjuntos.

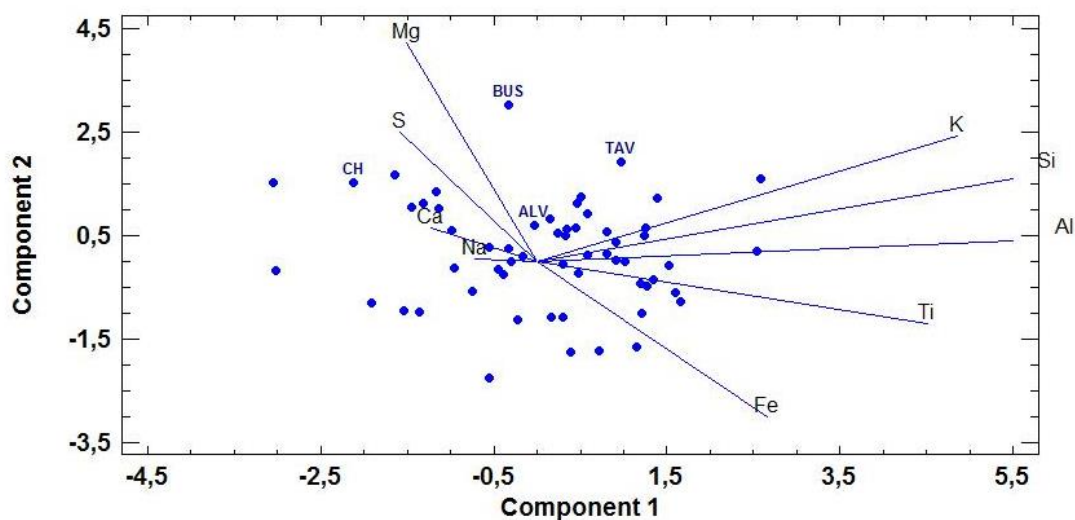


Fig. 104 – Conjunto total das amostras e referências: gráfico de projeção dos componentes 1 e 2 e distribuição das variáveis.



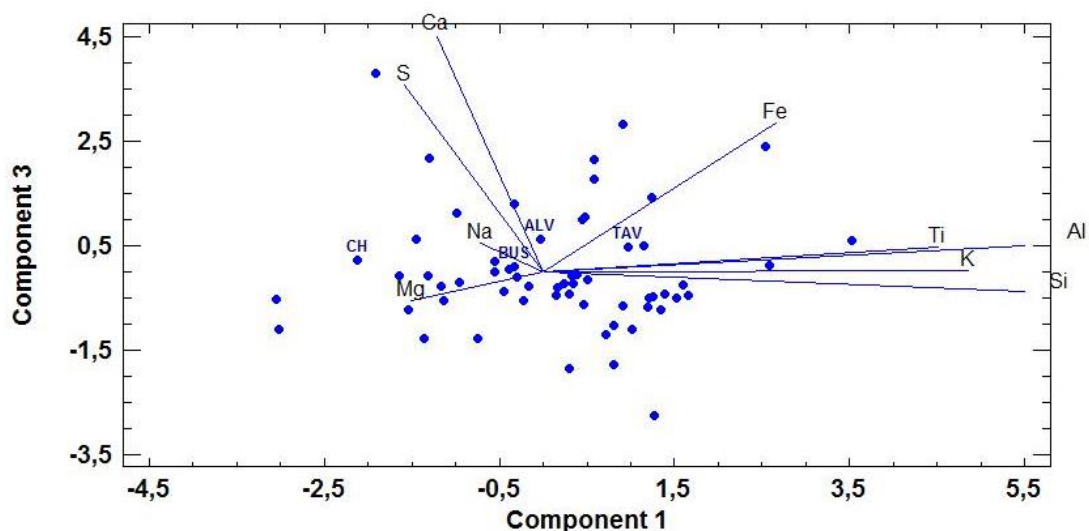


Fig. 105 – Conjunto total das amostras e referências: gráfico de projeção dos componentes 1 e 3 e distribuição das variáveis.

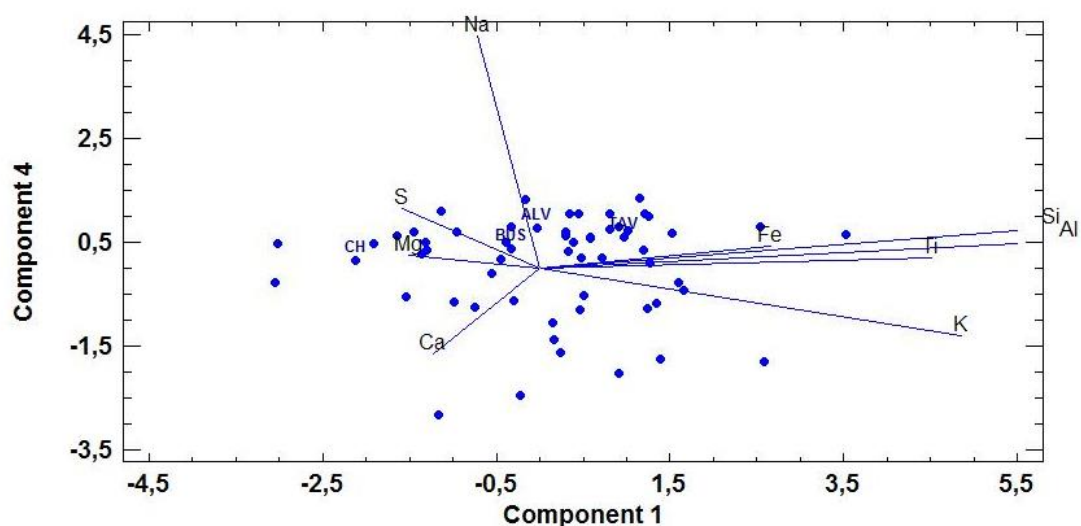


Fig. 106 – Conjunto total das amostras e referências: gráfico de projeção dos componentes 1 e 4 e distribuição das variáveis.

Em todos os gráficos se evidencia a associação entre K e Ti e os elementos que representam os silicatos (Al e Si); a associação entre Ca e S representando o gesso; a não associação entre Mg e Na e os restantes elementos, embora na projeção dos componentes 1 e 3 e 1 e 4 o Mg pareça aproximar-se de S e Ca.

As amostras reúnem-se num grupo mais ou menos concentrado com alguns pontos que se afastam em todas as direções. As referências de argilas surgem, na maior parte dos gráficos, inseridas no conjunto central, excluindo-se CH que, tal como o esperado, e por ser a referência com maior concentração de esmectite, se posiciona sempre na periferia. No entanto, o gráfico de projeção dos componentes 1 (aluminossilicatos) e 2 (Mg) permite observar um afastamento das referências CH, BUS e TAV do conjunto de amostras das

obras, mantendo-se apenas ALV (referência mais caulínítica) numa posição mais aproximada.

Em seguida observa-se a distribuição das diferentes amostras devidamente identificadas:

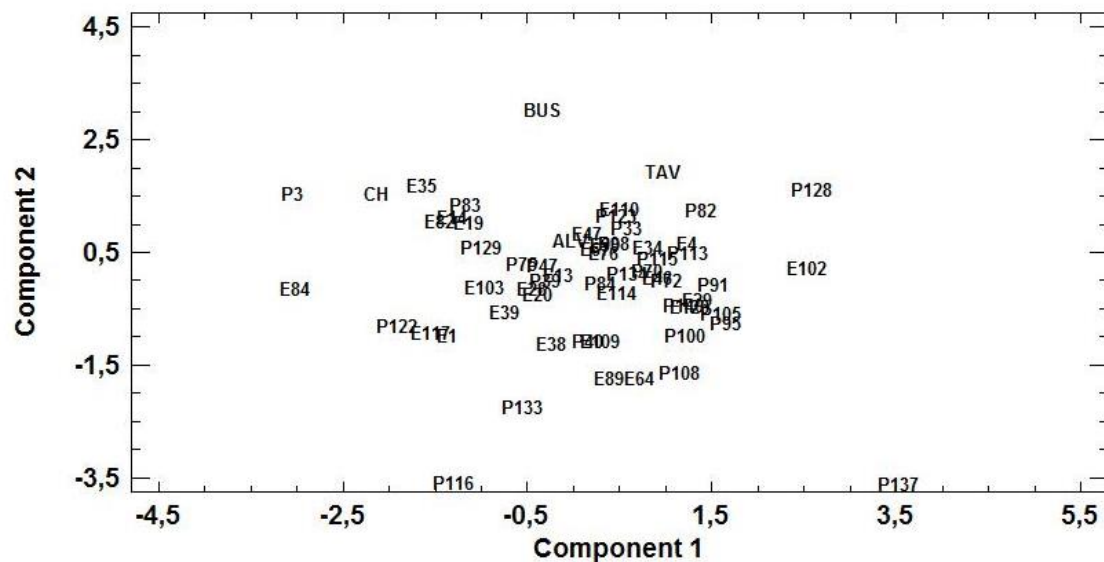


Fig. 107 – Conjunto total das amostras: gráfico de projeção dos componentes 1 e 2 com identificação de todas as amostras das obras e referências de argila.

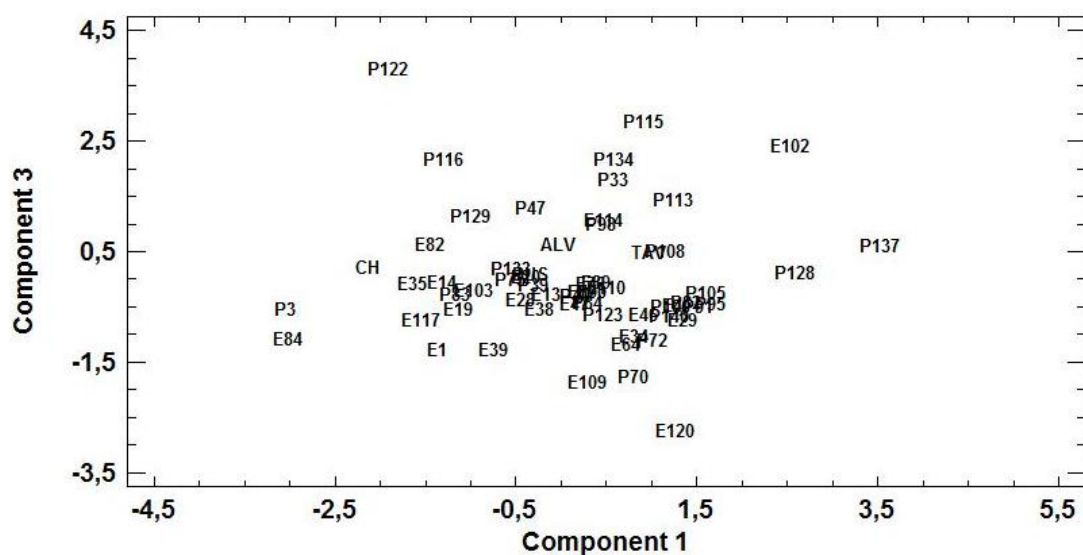


Fig. 108 – Conjunto total das amostras: gráfico de projeção dos componentes 1 e 3 com identificação de todas as amostras das obras e referências de argila.

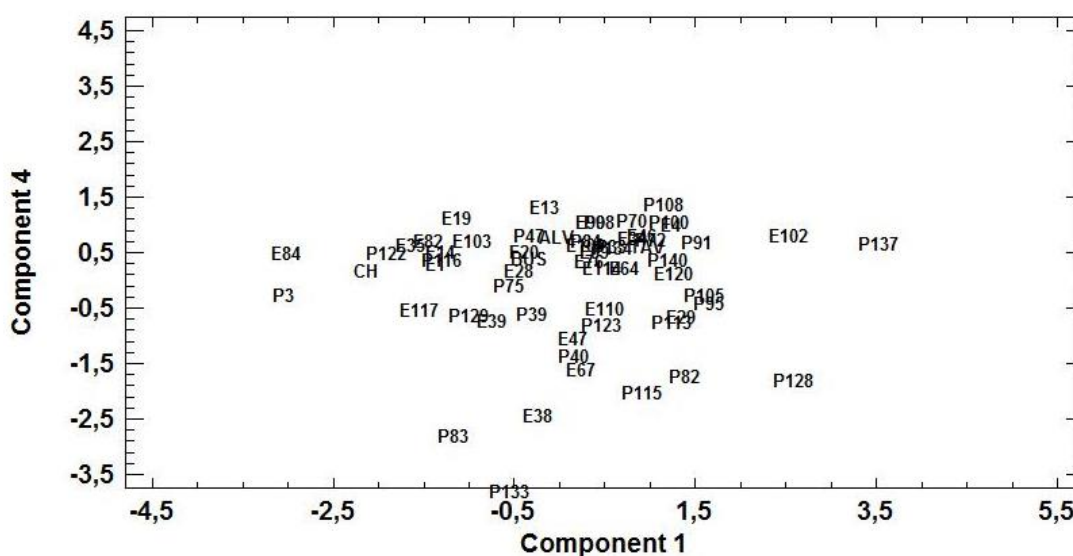


Fig. 109 – Conjunto total das amostras: gráfico de projeção dos componentes 1 e 4 com identificação de todas as amostras das obras e referências de argila.

Relativamente à possibilidade de agrupamento das amostras em função da sua composição, as diferentes projeções não evidenciam a existência de conjuntos claramente distintos, pois as amostras tendem a aglomerar-se num só conjunto mal definido. As amostras periféricas que não podem ser inseridas nesse conjunto pertencem tanto a obras eruditas como populares. De entre todas as amostras periféricas apenas P116 e P122 pertencem ao mesmo retábulo. As restantes estão isoladas, encontrando-se o par correspondente à mesma obra englobado no conjunto central. As amostras separadas do grupo central diferenciam-se dos seus pares sobretudo por terem maior teor de Ca e/ou Fe ou ainda pela razão Al/Si ser inferior ou superior à média.

Seguindo a mesma metodologia usada na interpretação das matrizes de correlação, repetiu-se a análise de componentes principais para os dois conjuntos de obras separadamente.

## GRUPO DO PORTO

No grupo do Porto foram extraídos 3 componentes que em conjunto equivalem a 64,7% da variância total do sistema (tabela 60):

Tabela 60 - Porto: componentes principais e respetiva variância.

Componente	Valor próprio	Variância (%)	Variância acumulada (%)
1	2,80075	31,119	31,119
2	1,96044	21,783	52,902
3	1,06495	11,833	64,735
4	0,959109	10,657	75,392
5	0,881804	9,798	85,190
6	0,493734	5,486	90,675
7	0,369195	4,102	94,778
8	0,316866	3,521	98,298
9	0,153145	1,702	100,000

Depois de observada a tabela em que se associam os componentes principais e as variáveis predominantes (tabela 61), verificou-se que o primeiro corresponde fundamentalmente aos aluminossilicatos (Si, Al, K, Ti e ainda Fe), o segundo sobretudo ao gesso (Ca e S) e a Mg e o terceiro ar Fe, Ca e Na:

Tabela 61 - Porto: contribuição das diferentes variáveis para as componentes principais.

	Componente 1	Componente 2	Componente 3
Si	0,521102	0,224365	-0,0568569
Al	0,527847	0,041965	-0,011438
Fe	0,297955	-0,158815	0,570208
Mg	-0,00536771	0,515444	-0,424984
K	0,491196	0,201297	-0,0397209
Ca	-0,0425384	0,399278	0,469812
Na	-0,0501598	0,272893	0,429331
Ti	0,30787	-0,245661	-0,28033
S	-0,143666	0,567654	-0,0753417

Observa-se em seguida a projeção em diferentes planos, começando pela distribuição das amostras em pontos com a identificação das referências de argilas e das diferentes variáveis (figuras 110 e 111):

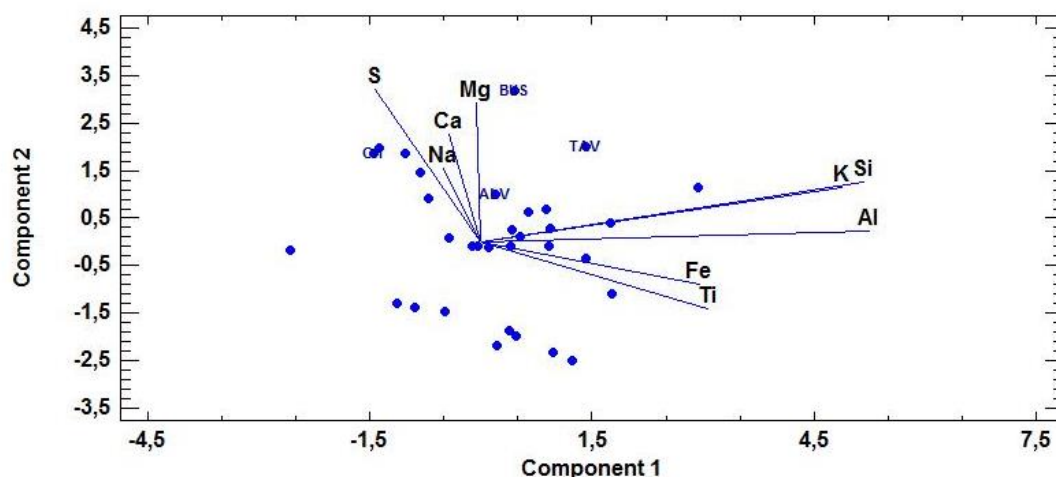


Fig. 110 – Grupo do Porto e referências: gráfico de projeção dos componentes 1 e 2 e distribuição das variáveis.

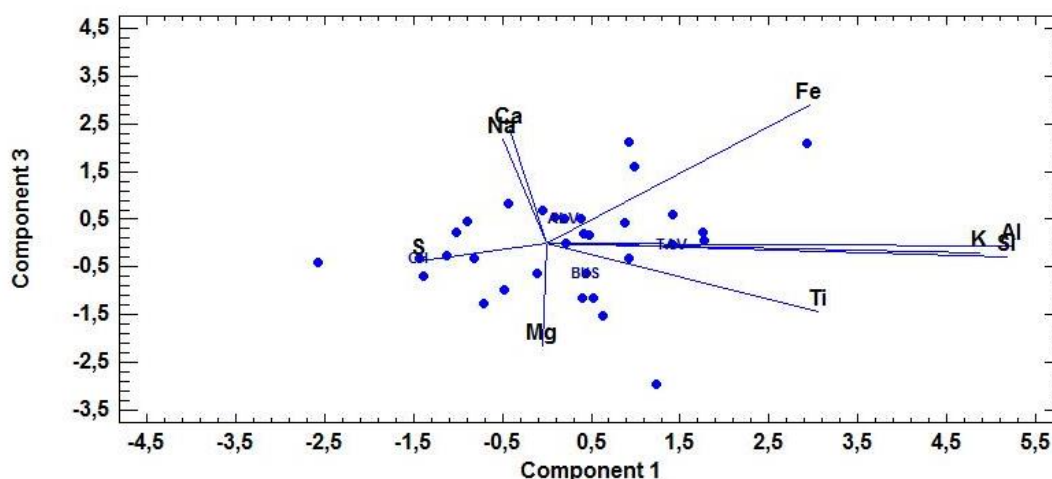


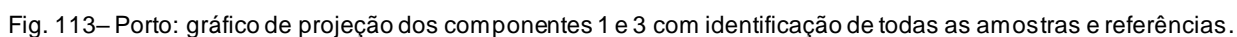
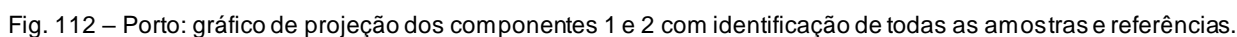
Fig. 111 – Grupo do Porto e referências: gráfico de projeção dos componentes 1 e 3 e distribuição das variáveis.

Considerando a localização de BUS e CH será provável que o Mg corresponda a teores mais elevados de esmectite em algumas amostras.

Evidencia-se a associação entre K, Ti e Fe e os elementos que representam os silicatos (Al e Si) e a associação entre Ca e S representando o gesso.

Tal como observado no conjunto total das amostras, as referências de argila parecem diluir-se no conjunto de pontos, à exceção de CH, que se mantém na periferia. Verifica-se um claro afastamento de CH, BUS e TAV em relação ao conjunto de amostras no gráfico de projeção dos componentes 1 e 2, embora ALV, que constitui a referência mais caulínica, também se afaste da maioria dos pontos nesse mesmo gráfico.

Apresenta-se em seguida as projeções com a identificação de todas as amostras (figuras 112 e 113):



As amostras que se distanciam do grupo central inserem-se em parte no conjunto de amostras eruditas que se destacavam do grupo principal nos gráficos de projeção da totalidade das amostras e diferenciam-se sobretudo por apresentarem maior teor de Fe.

## GRUPO RURAL

No grupo rural foram extraídos 4 componentes que em conjunto equivalem a 76,4% da variância total (tabela 62):

**Tabela 62 - Grupo rural: componentes principais e respetiva variância.**

Componente	Valor próprio	Variância (%)	Variância acumulada (%)
1	2,52588	28,065	28,065
2	1,92516	21,391	49,456
3	1,33509	14,834	64,290
4	1,09324	12,147	76,437
5	0,710197	7,891	84,328
6	0,580525	6,450	90,779
7	0,383545	4,262	95,040
8	0,286637	3,185	98,225
9	0,159728	1,775	100,000

Depois de observada a tabela em que se associam os componentes principais e as variáveis predominantes (tabela 63), verificou-se que o primeiro componente corresponde fundamentalmente aos aluminossilicatos (Si, Al, Ti e também Fe), o segundo sobretudo ao Fe, o terceiro a Na e S e o quarto ao gesso (Ca e S) e ainda a Ti, K, Fe e Mg:

**Tabela 63 - Grupo rural: contribuição das diferentes variáveis para as componentes principais.**

	Componente 1	Componente 2	Componente 3	Componente 4
<b>Si</b>	0,406007	-0,441703	0,176797	-0,0138685
<b>Al</b>	0,520152	0,00127021	-0,0300902	0,128151
<b>Fe</b>	0,291012	0,531575	-0,015296	0,208512
<b>Mg</b>	-0,315229	-0,331824	0,212491	0,196163
<b>K</b>	0,0588547	-0,565093	-0,236764	0,357329
<b>Ca</b>	-0,33522	0,271459	-0,24297	0,41876
<b>Na</b>	0,0735354	0,102512	0,756635	-0,181516
<b>Ti</b>	0,473704	0,0881502	-0,0370974	0,403888
<b>S</b>	-0,186825	0,0302952	0,483205	0,63428

Em seguida apresentam-se os gráficos de projeção em diferentes planos com a identificação das referências de argilas e a distribuição das diferentes variáveis (figuras 114 a 116):

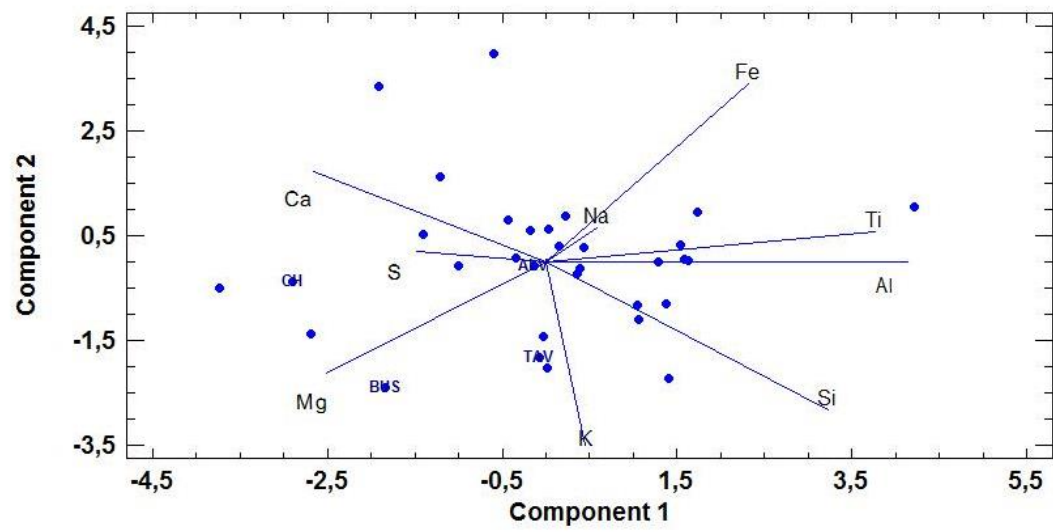


Fig. 114 – Grupo rural e referências: gráfico de projeção dos componentes 1 e 2 e distribuição das variáveis.

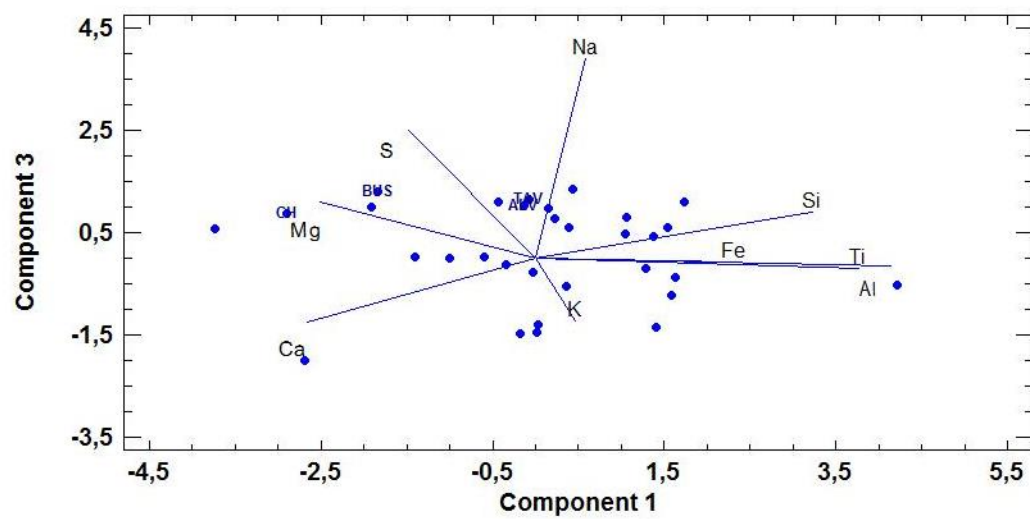


Fig. 115 – Grupo rural e referências: gráfico de projeção dos componentes 1 e 3 e distribuição das variáveis.



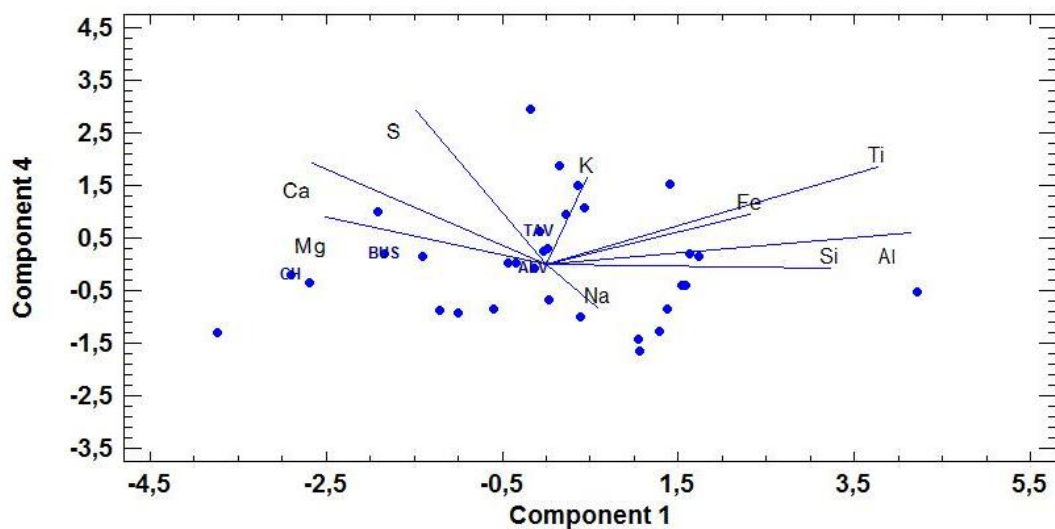


Fig. 116 – Grupo rural e referências: gráfico de projeção dos componentes 1 e 4 e distribuição das variáveis.

Os gráficos obtidos sugerem que Si, Al, Ti e Fe estão associados na estrutura dos aluminossilicatos, embora a sua dispersão aponte para uma composição mais heterogênea nas camadas de bolo do grupo rural, comparativamente com a observação dos gráficos respeitantes ao grupo erudito e à semelhança do que já se sugeria através dos coeficientes de correlação. Tal como observado através dos coeficientes de correlação parece haver uma relação mais estreita entre o Ti e os elementos que representam os silicatos enquanto o K se encontra mais afastado. Ainda à semelhança do que foi observado anteriormente, a projeção dos componentes 1 e 2 sugere que o Fe, embora possa ser associado aos minerais argilosos, poderá estar presente simultaneamente na forma de óxido.

Tal como sucede no grupo do Porto, as referências BUS e CH são as que mais se afastam da maioria das amostras. ALV parece ser a referência cuja composição se aproxima mais da das amostras rurais.

Analisa-se em seguida os gráficos em que se identificam todas as amostras (figuras 117 a 119):

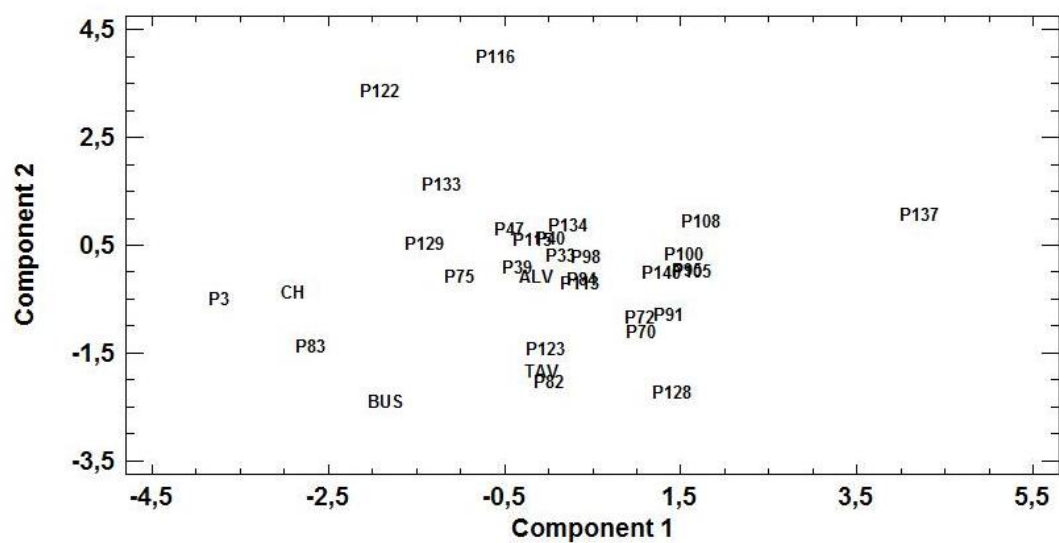


Fig. 117 – Grupo rural: gráfico de projeção dos componentes 1 e 2 com identificação de todas as amostras e referências.

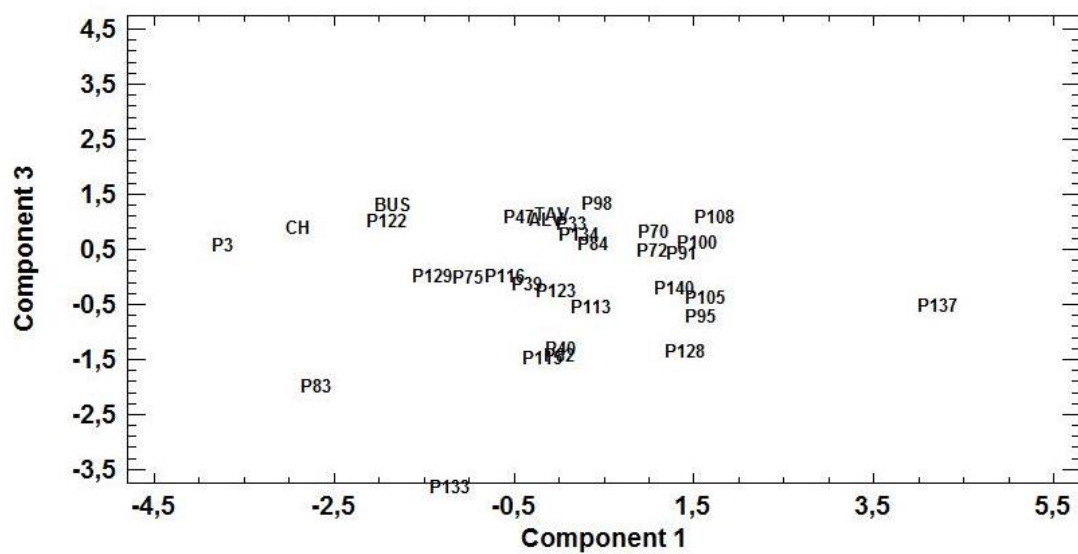


Fig. 118 – Grupo rural: gráfico de projeção dos componentes 1 e 3 com identificação de todas as amostras e referências.

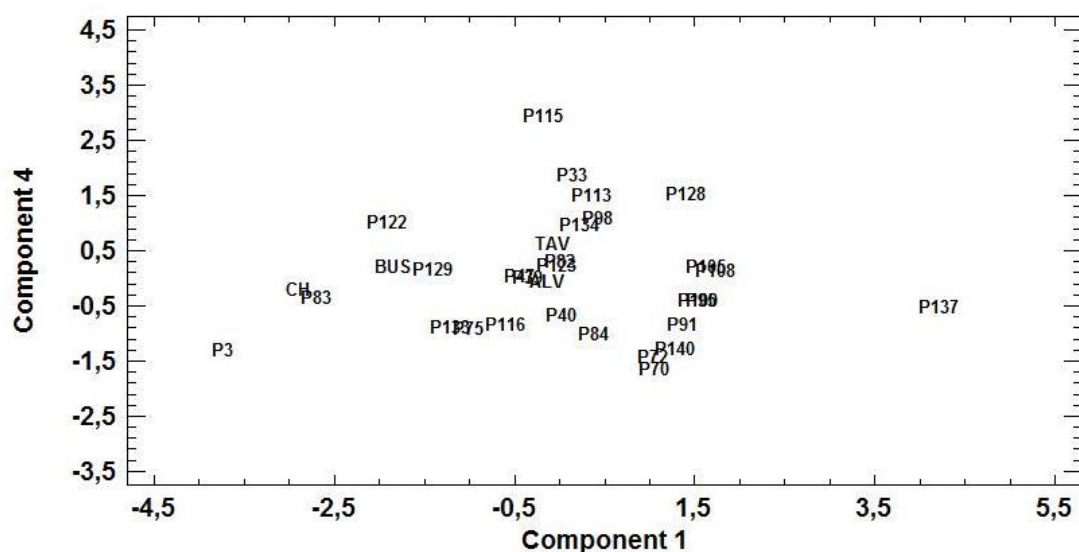


Fig. 119 – Grupo rural: gráfico de projeção dos componentes 1 e 4 com identificação de todas as amostras e referências.

De uma maneira geral observa-se uma maior dispersão das amostras rurais comparativamente com o que sucede no grupo do Porto. As amostras que se afastam do grupo central correspondem às identificadas na análise do conjunto total das amostras, a que se junta a amostra P83 (que apenas se destacava na projeção dos componentes 1 e 4 do conjunto total das amostras) que, tal como P3, se caracteriza por um menor teor de Al em relação à média. As restantes amostras periféricas diferenciam-se por um maior teor de Fe. No entanto, a leitura dos gráficos de ACP evidencia uma maior heterogeneidade no conjunto das obras rurais que já era sugerida pelos coeficientes de correlação e que parece relacionar-se sobretudo com a distribuição de Fe e Ca.

#### 6.2.5.2.2. Análise de grupos (AG):

Com o objetivo de verificar se a interpretação dos resultados da ACP pode ser corroborada pela análise grupal utilizou-se esta técnica de análise estatística multivariada segundo método de agrupamento UPGMA.

Selecionou-se o método de Ward. Como distância métrica selecionou-se o quadrado da distância euclidiana, por não estar disponível coeficiente de correlação de Pearson (mais frequentemente utilizado em Geociências) entre a lista de opções fornecidas pelo software.

A análise grupal foi igualmente aplicada ao conjunto de todas as amostras e aos grupos erudito e popular separadamente, incluindo as referências de argilas em todos os casos.

## CONJUNTO DE TODAS AS AMOSTRAS

A observação do dendrograma obtido para o conjunto de todas as amostras (figura 120) sugere a formação de dois grandes grupos (marcados a vermelho e a verde) em que se inserem, de forma mais ou menos equilibrada, tanto amostras rurais como amostras eruditas:

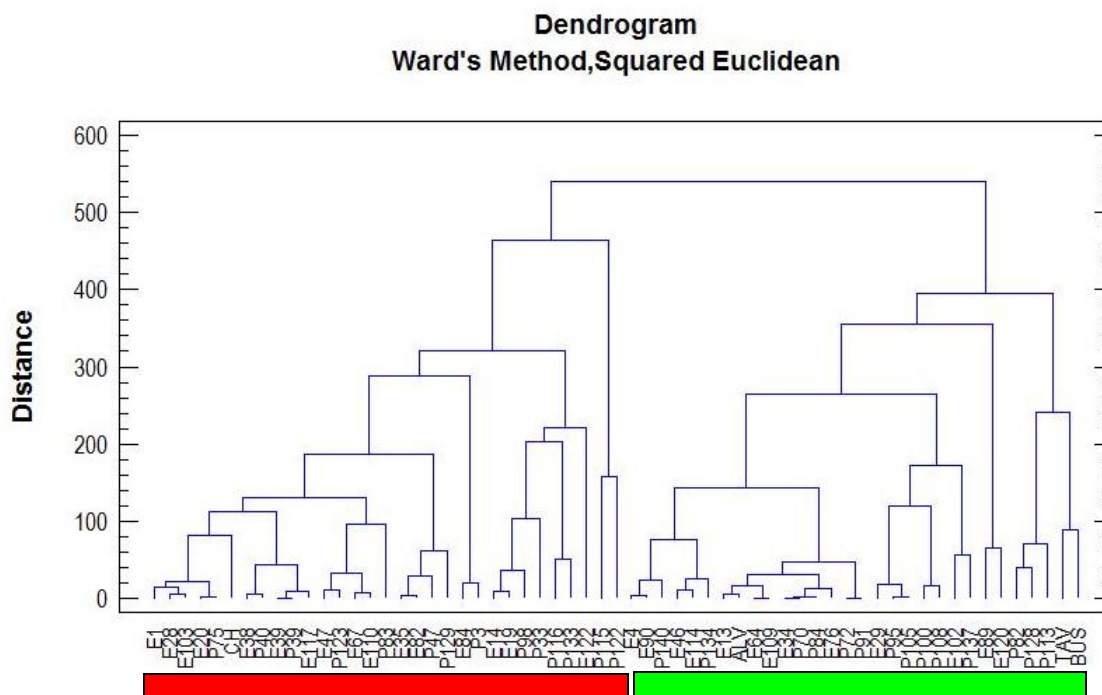


Fig. 120 – Todas as amostras: dendrograma incluindo referências de argilas.

De entre as quatro referências de argilas de origem e composição conhecidas, as amostras BUS e TAV parecem ser as que menor relação estabelecem com as amostras das obras em termos de composição. Nos gráficos de ACP, esta diferenciação observava-se também na projeção dos componentes 1 (aluminossilicatos) e 2 (relacionado sobretudo com Mg) mas que separava igualmente a referência CH do conjunto mais coeso.

As amostras provenientes das mesmas obras estão na grande maioria dos casos separadas em grupos diferentes. É possível que esta separação se deva sobretudo à variação da concentração das variáveis que se relacionam com os aditivos.

As amostras que se destacavam do conjunto mais coeso nos gráficos de ACP pertencem na sua maioria aos grupos marcados a vermelho.

Seguindo a mesma metodologia aplicada anteriormente prepararam-se dendrogramas para cada um dos conjuntos em separado.

## GRUPO DO PORTO

Considerando a configuração do dendrograma obtido para o conjunto do Porto (figura 121) parece ser possível a formação de cinco grupos, de que se destaca apenas a amostra E122, correspondente a uma área de ouro mate em que foram misturados pigmentos. Os grupos foram identificados tendo em conta a linha que pode ser descrita acima das referências TAV e BUS que se diferenciam mais significativamente das amostras das obras:

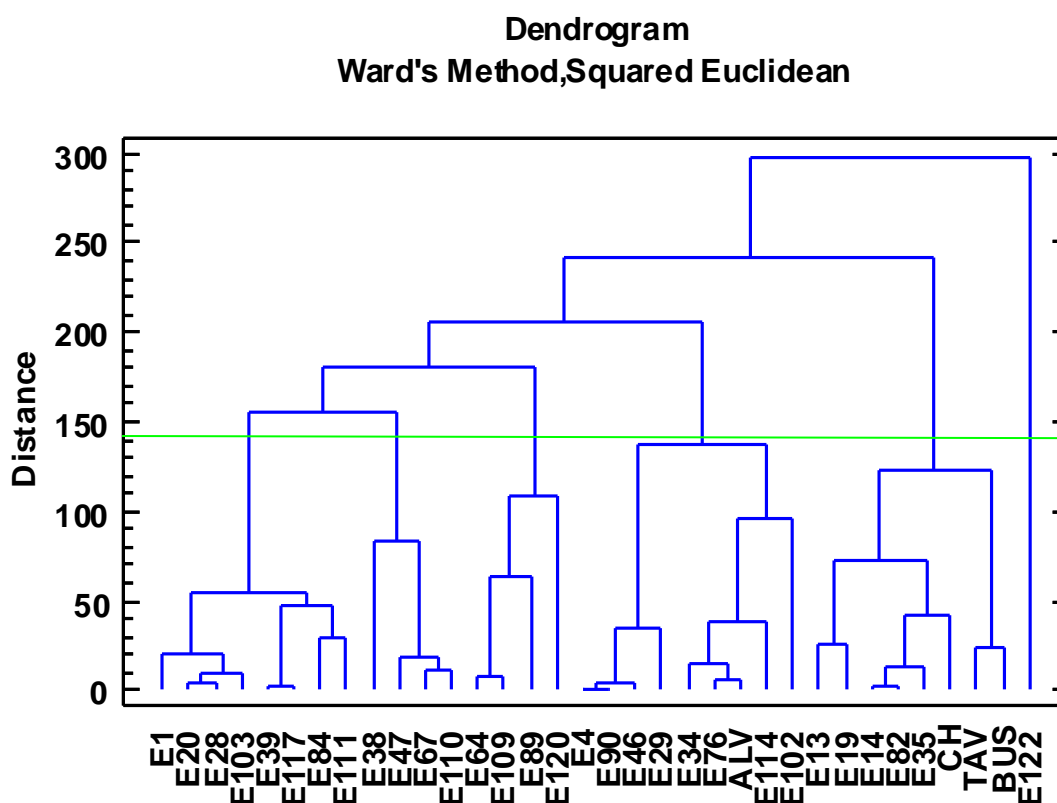


Fig. 121 – Porto: dendrograma incluindo referências de argilas.

A separação das referências TAV e BUS coincide com o observado na projeção dos componentes 1 e 2 de ACP.

Os grupos formados são, de uma maneira geral, constituídos por amostras igualmente semelhantes segundo as projeções de ACP.

Embora as amostras de uma mesma obra estejam, na maior parte dos casos, separadas em grupos diferentes, a semelhança entre os pontos agrupados num mesmo conjunto poderá, porventura, relacionar-se com a data em que as obras foram executadas.

## GRUPO RURAL

A leitura do dendrograma obtido para o conjunto rural sugere a formação de três grupos principais, também neste caso usando como referência a linha que pode ser traçada acima das referências TAV e BUS que se diferenciam mais significativamente da composição das restantes amostras (figura 122):

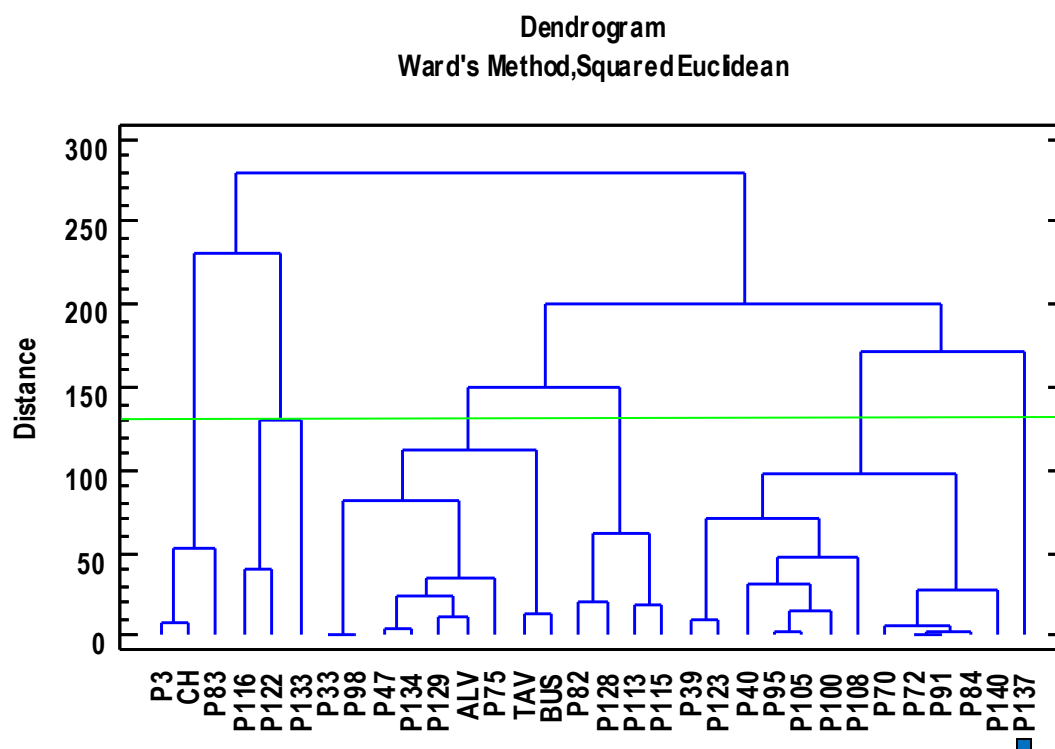


Fig. 122 – Grupo rural: dendrograma incluindo referências de argilas.

A separação das referências TAV e BUS coincide com o observado na projeção dos componentes 1 e 2 de ACP.

Tal como observado no caso do conjunto do Porto, os grupos formados são na sua maioria constituídos por amostras igualmente semelhantes segundo as projeções de ACP obtidas para o conjunto rural.

Relativamente à possível justificação para essa semelhança, a ausência de documentos que permitam datar mais precisamente as obras rurais limita, neste caso, a possibilidade de colocar a mesma hipótese sugerida para o grupo do Porto.

Verifica-se, assim, que dois tratamentos estatísticos diferentes conduziram a resultados semelhantes, apesar da dispersão constituir a característica mais evidente em ambos os conjuntos.

### 6.2.6. SR-XRD

A identificação das fases cristalinas presentes nas camadas de bolo através de SR-XRD permitiu obter resultados satisfatórios para 14 amostras do Porto e 10 amostras rurais, o que significa que não foram considerados os resultados obtidos para 10 das amostras selecionadas por não oferecerem qualidade suficiente. Embora os cortes estratigráficos tenham sido selecionados de entre os que apresentam camadas de bolo mais espessas, com configurações mais retilíneas e englobadas em blocos de resina com faces mais planas e paralelas entre si, registaram-se perturbações na forma de lombas acentuadas (efeito de difusão) que limitaram a identificação das fases cristalinas presentes. Essa perturbação foi associada à resina utilizada na preparação dos cortes (figura 123).

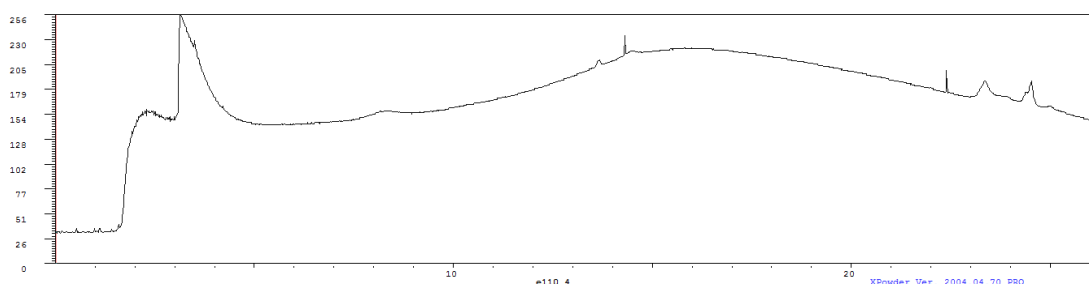


Fig. 123 – Difratograma da amostra E110, evidenciando-se efeito de difusão provocado pela resina.

Os difratogramas que oferecem resultados mais satisfatórios, com efeito de difusão inexistente ou menos acentuado e menor altura de fundo, correspondem às amostras de maiores dimensões e orientadas mais paralelamente às faces dos blocos de resina.

As amostras em que não foram detetados resultados satisfatórios correspondem a alguns exemplares em que se regista uma espessura mais fina, inclinação na superfície da resina ou inclinação da própria amostra no interior da resina.

Registam-se, no entanto, alguns casos em que, apesar de reunidas as condições mais favoráveis, a amostra parece não ter sido simplesmente localizada.

Apresentam-se em seguida difratogramas representativos de cada um dos grupos de amostras e as respetiva imagens 2D em que se identificam os círculos correspondentes a cada fase cristalina, usadas na seleção dos difratogramas e na eliminação dos falsos picos resultantes de perturbações provocadas, nomeadamente, pela presença de partículas de maior dimensão (figuras 124 a 129):

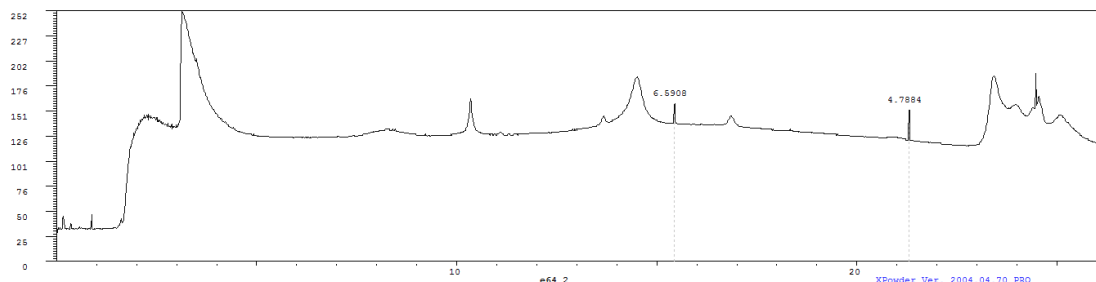


Fig. 124 – Difratograma da camada de bolo da amostra E64 antes da remoção do fundo e da eliminação dos falsos picos assinalados na imagem.

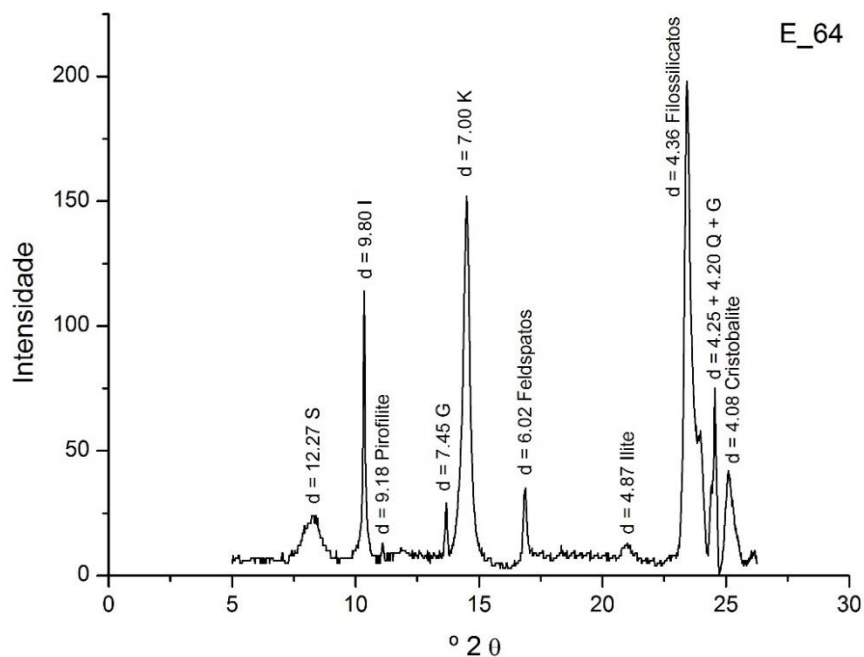


Fig. 125 - Difratoograma da camada de bolo da amostra E64 após remoção do fundo, eliminação dos falsos picos e identificação de todas as fases cristalinas detetadas: esmetite (S), mica/ilite (I), pirofilita, gesso (G), caulinite (K), feldspatos, quartzo (Q) e cristobalite.

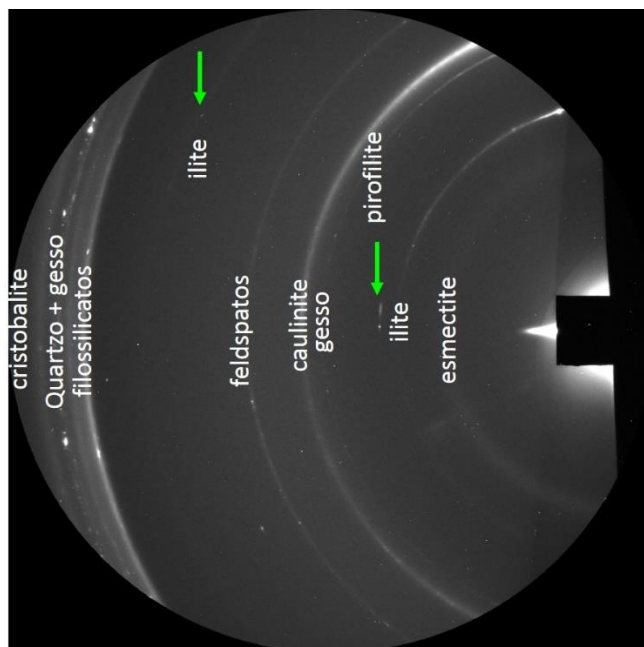


Fig. 126 – Imagem 2D do difratograma da amostra E64, com identificação dos círculos correspondentes a cada fase cristalina identificada.



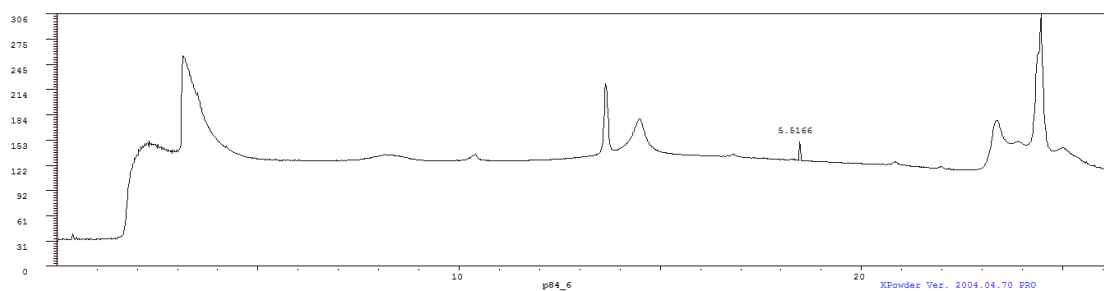


Fig. 127 – Difratoograma da camada de bolo da amostra P84 antes da remoção do fundo e da eliminação do falso pico que está assinalado na imagem.

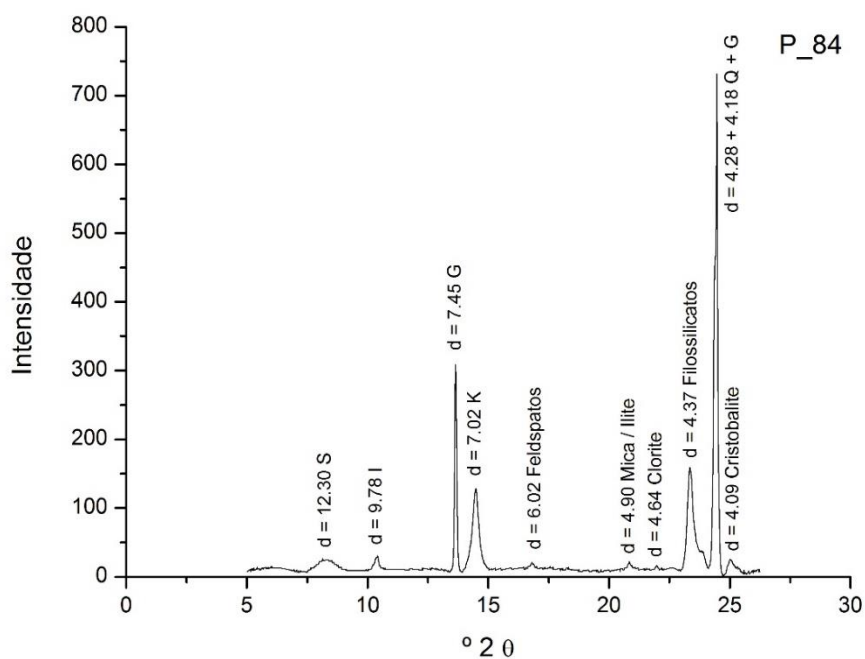


Fig. 128 - Difratoograma da camada de bolo da amostra P84 após remoção do fundo, eliminação dos falsos picos e identificação de todas as fases cristalinas detetadas: esmetite (S), mica/ilite (I), gesso (G), caulinite (K), feldspatos, clorite, quartzo (Q) e crsitobalite.

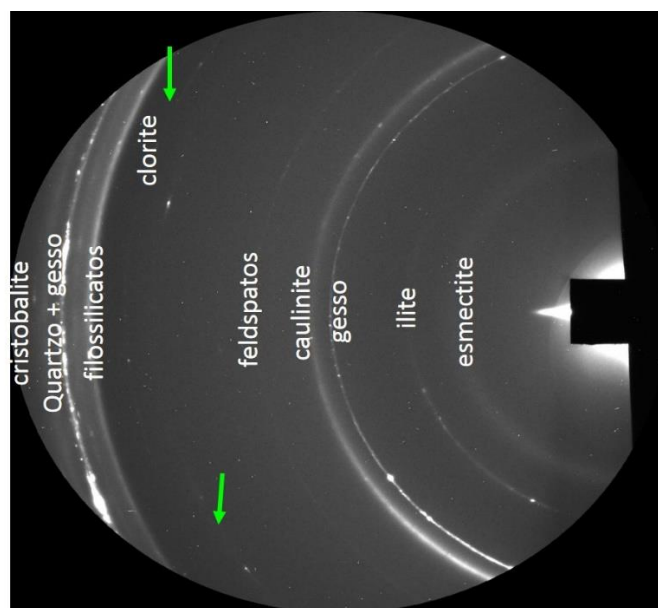


Fig. 129 – Imagem 2D do difratograma da amostra P84, com identificação dos círculos correspondentes a cada fase cristalina identificada.

Os difratogramas mostram picos de diferentes formas e intensidades, correspondentes a misturas de fases com diferentes graus de cristalinidade, como é característica das argilas comuns. A caulinite, illite e esmectite são os minerais argilosos principais. Foram detetados ainda outros minerais argilosos, como a clorite, e ainda quartzo, feldspatos e gesso. A caulinite é identificada através do pico que corresponde a um espaçamento  $d$  entre 7,0 Å e 7,05 Å e a illite através do pico correspondente a 9,8 Å. O pico que surge na forma de uma lomba e corresponde a uma fase pouco ordenada, com espaçamento de 12,3 Å, foi interpretado como sendo esmectite ou um interestratificado illite-esmectite, igualmente detetado em todas as argilas usadas como referência. A possibilidade de se tratar de uma esmectite sódica foi considerada pouco provável uma vez que o Na apenas foi detetado em cerca de metade das amostras, em muito baixa concentração. O facto da esmectite sódica ser mais expansiva também contribui para não esperar a sua presença numa camada de bolo que se pretende estável à variação da humidade. Por fim, a identificação de esmectite Mg/Ca nas amostras de argila de referência, que apresentam picos com a mesma forma e detetados no mesmo ângulo, contribui para considerar pouco provável a presença de esmectite sódica nas amostras das obras.

O mineral predominante é normalmente a caulinite, com picos de base alargada, o que evidencia defeitos estruturais. Nos difratogramas em que se verifica maior intensidade no pico da illite, a sua configuração é mais definida comparativamente com o pico da caulinite, o que pode ser indicador de maior grau de cristalinidade ou então da presença de mica.

Estes resultados sugerem um elevado grau de maturação e plasticidade para todas as argilas usadas, o que permite associar a composição dos bolos à de uma argila comum, com quantidades variáveis dos 3 minerais argilosos mais abundantes.

A tabela 64 resume os resultados da semiquantificação em que se consideraram apenas os minerais argilosos, com o objetivo de caracterizar o tipo de argila que constitui as camadas de bolo com base na identificação do mineral argiloso predominante. Estes

cálculos foram efetuados depois de se ter verificado a possibilidade de se identificarem os minerais argilosos predominantes através da análise da fração <63 das referências de argila através da mesma técnica.

**Tabela 64 – Cálculo semiquantitativo dos principais minerais argilosos que constituem as camadas de bolo das amostras analisadas.**

	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
<b>E4</b>	76	16	7
<b>E14</b>	51	-	49
<b>E20</b>	49	24	27
<b>E28</b>	88	8	4
<b>E38</b>	77	15	8
<b>E39</b>	87	8	5
<b>E46</b>	69	23	8
<b>E64</b>	54	43	3
<b>E82</b>	54	-	46
<b>E84</b>	67	11	22
<b>E102</b>	57	6	37
<b>E114</b>	82	13	5
<b>E122</b>	36	24	40
<b>E110</b>	48	14	38
<b>P39</b>	59	-	41
<b>P47</b>	54	44	2
<b>P72</b>	65	22	13
<b>P84</b>	79	14	7
<b>P100</b>	44	-	56
<b>P108</b>	73	14	13
<b>P113</b>	41	41	17
<b>P116</b>	72	-	28
<b>P128</b>	47	14	38
<b>P137</b>	87	-	13

As figuras 130 a 132 representam os diagramas ternários que permitem observar a dispersão das amostras em relação aos minerais argilosos principais:

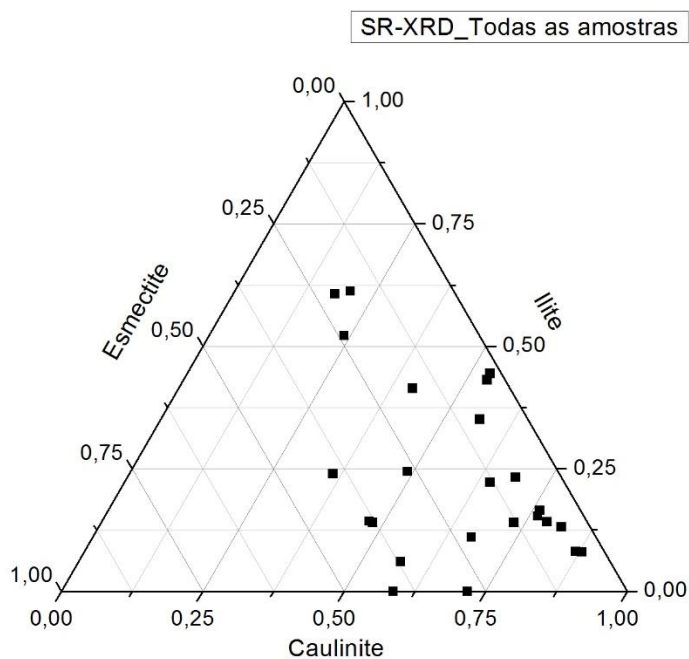


Fig. 130 - Diagrama ternário mostrando a dispersão de todas as camadas de bolo analisadas por SR-XRD segundo os minerais argilosos predominantes.

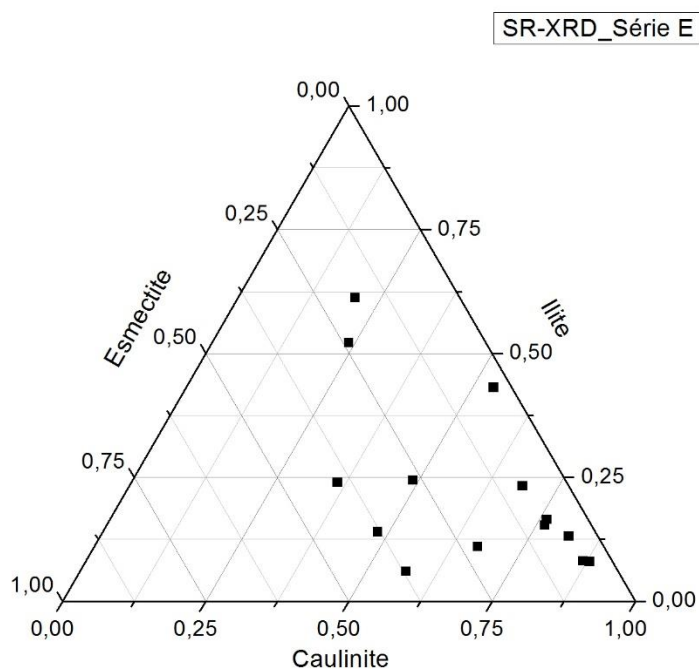


Fig. 131 - Diagrama ternário mostrando a dispersão das camadas de bolo das amostras do Porto analisadas por SR-XRD segundo os minerais argilosos predominantes.

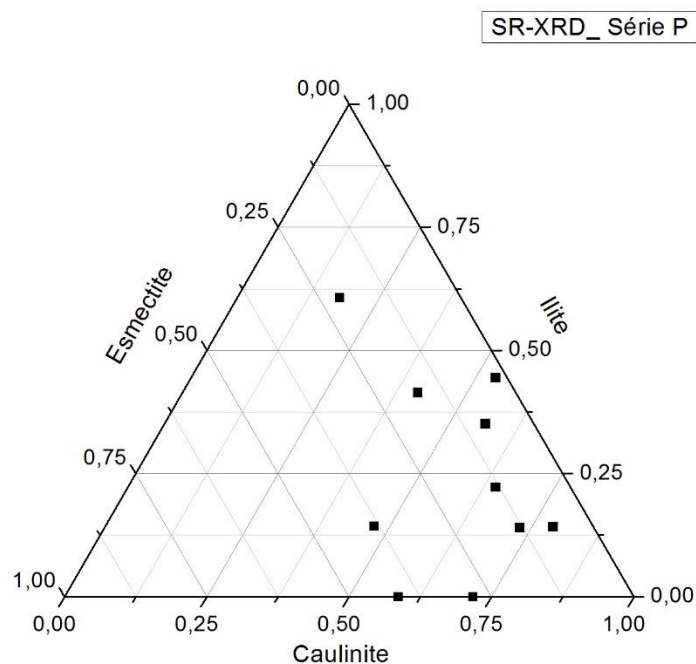


Fig. 132 - Diagrama ternário mostrando a dispersão das camadas de bolo das amostras rurais analisadas por SR-XRD segundo os minerais argilosos predominantes.

Os resultados de SR-XRD sugerem estarmos perante argilas fundamentalmente cauliníticas com proporção variável de illite e esmectite. A caulinite é geralmente o mineral argiloso predominante. A illite não foi detetada em seis das amostras analisadas mas nas restantes, em que se detetam os três minerais argilosos principais, a concentração da illite é geralmente superior à da esmectite. A esmectite foi detetada em todas as amostras em proporção variável e surge como mineral com maior concentração apenas numa amostra erudita (E122) e noutra popular (P100).

Registam-se sobretudo semelhanças entre a composição das camadas de bolo das amostras dos dois grupos, quer no que respeita a sua caracterização qualitativa, quer em relação à sua proporção relativa (mineral argiloso predominante).

O número de amostras analisadas não é ainda suficiente para propor a divisão em grupos. No entanto, a análise mineralógica permite não apenas suportar algumas das interpretações feitas com base na análise química no que respeita aos minerais argilosos predominantes, como também identificar a presença de esmectite. Não é possível, devido ao intervalo de ângulos reduzido, avaliar a concentração de outros minerais presentes, como óxidos de Fe e calcite, que, segundo o que é sugerido pela análise química, constituirão as principais diferenças entre as camadas de bolo preparadas na cidade do Porto e na sua envolvente rural. No que respeita ao gesso, este mineral é, de facto, identificado em todas as amostras mas a dificuldade em focar o feixe exclusivamente na camada de bolo não permite tirar conclusões sobre a sua concentração relativa através da análise mineralógica.

Os resultados são, deste modo, consistentes com a composição das chamadas argilas comuns encontradas em Portugal (Gomes 2002, 251-255), a composição das argilas usadas em geofagia (Wilson 2003) e ainda usadas atualmente (Carretero e Pozo 2010).

### **6.3. FOLHA DE OURO**

#### **6.3.1. PLM e SEM:**

Por PLM e SEM não é possível medir as espessuras das camadas de ouro, podendo apenas considerar-se que correspondem a espessuras inferiores a 5  $\mu\text{m}$ . As folhas metálicas encontram-se frequentemente desgastadas por abrasão e, por vezes, sofrem fragmentação e esfoliação durante o polimento dos cortes, o que pode aparentar maior espessura.

#### **6.3.2. EDS**

Neste estudo, a abordagem às ligas metálicas usadas no douramento restringiu-se à quantificação dos principais elementos constituintes: Au, Ag e Cu. A média da concentração mássica de Au medida em diferentes pontos de cada amostra é quase sempre superior a 90%, o que corresponderá a um metal de grande pureza (entre 22 e 23 quilates) e coincide com os dados de estudos publicados sobre obras do mesmo período (Serck-Dewaide et al., 2002; Le Gac et al 2009; Bidarra et al. 2009, 2010; Sandu et al. 2011). As tabelas 65 e 66 resumem os resultados obtidos para os dois conjuntos de obras. As amostras de ouro mate estão marcadas a azul:

**Tabela 65 - Resultados de EDS para as ligas metálicas do grupo do Porto (norm wt%).**

	<b>Au</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>	<b>QUILATES</b>
<b>E1</b>	95,0	4,0	1,0	22,8
<b>E4</b>	97,5	1,4	1,1	23,4
<b>E6</b>	89,8	8,0	2,2	21,6
<b>E13</b>	97,7	0,9	1,4	23,4
<b>E14</b>	97,4	1,5	1,1	23,4
<b>E19</b>	94,3	4,7	1,0	22,6
<b>E20</b>	85,2	11,3	3,6	20,4
<b>E28</b>	94,9	4,4	0,7	22,8
<b>E29</b>	96,3	2,4	1,3	23,1
<b>E34</b>	92,3	6,1	1,5	22,2
<b>E35</b>	95,2	3,7	1,1	22,9
<b>E38</b>	91,0	6,9	2,1	21,8
<b>E39</b>	92,9	6,0	1,1	22,3
<b>E41</b>	96,3	2,9	0,8	23,1
<b>E46</b>	90,8	7,9	1,3	21,8
<b>E47</b>	97,1	1,8	1,1	23,3
<b>E64</b>	95,6	3,0	1,3	23,0
<b>E67</b>	96,8	2,6	0,6	23,2
<b>E76</b>	91,7	4,4	3,9	22,0
<b>E82</b>	91,0	5,7	3,3	21,8
<b>E84</b>	91,3	6,3	2,4	21,9
<b>E89</b>	92,9	4,6	2,5	22,3
<b>E90</b>	89,8	6,9	3,3	21,6
<b>E102</b>	86,6	12,2	1,3	20,8
<b>E103</b>	92,1	6,4	1,5	22,1
<b>E109</b>	94,4	4,4	1,2	22,7
<b>E110</b>	95,3	2,8	1,9	22,9
<b>E114</b>	92,7	5,0	2,3	22,2
<b>E115</b>	92,9	7,1		22,3
<b>E117</b>	94,3	4,1	1,5	22,6
<b>E120</b>	96,5	2,2	1,3	23,2
<b>E122</b>	96,9	1,8	1,3	23,2

**Tabela 66 - Resultados de EDS para as ligas metálicas do grupo rural (norm wt%).**

	<b>Au</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>	<b>QUILATES</b>
<b>P3</b>	85,2	13,2	1,6	20,5
<b>P12</b>	79,3	15,8	4,9	19,0
<b>P22</b>	79,7	4,2	16,1	19,1
<b>P28</b>	91,6	7,5	0,9	22,0
<b>P33</b>	91,8	5,1	3,1	22,0
<b>P39</b>	96,5	2,2	1,3	23,2
<b>P40</b>	93,3	5,2	1,5	22,4
<b>P47</b>	93,5	5,2	1,2	22,4
<b>P70</b>	96,9	1,8	1,3	23,3
<b>P72</b>	95,2	3,9	1,0	22,8
<b>P75</b>	97,4	1,3	1,3	23,4
<b>P82</b>	91,6	5,9	2,5	22,0
<b>P83</b>	92,4	7,0	0,6	22,2
<b>P84</b>	96,0	2,8	1,3	23,0
<b>P91</b>	97,7	1,5	0,8	23,5
<b>P95</b>	96,0	2,6	1,4	23,0
<b>P98</b>	94,0	4,1	1,9	22,6
<b>P100</b>	95,0	4,0	1,0	22,8
<b>P105</b>	97,9	1,6	0,4	23,5
<b>P108</b>	94,8	3,8	1,4	22,8
<b>P113</b>	89,0	8,6	2,4	21,4
<b>P115</b>	94,2	3,9	1,8	22,6
<b>P116</b>	91,1	7,5	1,4	21,9
<b>P122</b>	94,3	4,3	1,4	22,6
<b>P123</b>	97,3	1,6	1,1	23,3
<b>P128</b>	97,1	1,8	1,1	23,3
<b>P129</b>	95,2	3,9	0,9	22,9
<b>P133</b>	94,3	4,0	1,7	22,6
<b>P134</b>	92,0	5,9	2,0	22,1
<b>P137</b>	94,0	4,6	1,4	22,6
<b>P140</b>	90,9	7,4	1,7	21,8

No Porto a média total é de 22,4 quilates. A quilatagem média calculada exclusivamente para as amostras de ouro brunido é também de 22,4 quilates e de 22,5 quilates para as amostras de ouro mate.

Nas amostras rurais a média total é de 22,3 quilates. Considerando apenas as amostras de ouro brunido a média sobe para 22,6 quilates, comparável com o valor registado no grupo do Porto. Entre as amostras de ouro mate populares a média é de 19,1 quilates, o que corresponde a uma liga de qualidade visivelmente inferior ao registado nas áreas de ouro mate do grupo do Porto. No entanto, e uma vez que no grupo rural apenas se contam duas obras em que foi usada a técnica de ouro mate (ambas pertencentes à capela de Nossa Senhora do Bom Despacho, em Ancede), não é possível propor o uso de ligas de qualidade inferior com base na qualidade artística/origem da obra, uma vez que se desconhece se se trata de um caso pontual ou de uma prática generalizada.

No caso do Porto, a mínima quilatagem nas amostras de ouro brunido é de 20,1 e a máxima é de 23,4. Nas amostras de ouro mate a mínima quilatagem é de 20,8 e a máxima



é de 23,3. Não se detetam diferenças significativas na qualidade das ligas usadas em áreas de ouro mate e ouro brunido. Numa mesma obra podem ser detetados teores de Au ligeiramente superiores nas áreas de ouro brunido mas o inverso também pode ocorrer. De entre as oito obras eruditas em que foram usadas as duas técnicas de douramento, apenas no retábulo mor da Sé do Porto (E6) e no retábulo de Nossa Senhora da Purificação (E102) se nota uma diminuição do teor em Au nas áreas de ouro mate. Esta diferença poderá resultar de uma intenção de reforçar o contraste, em termos óticos, entre as duas áreas. No caso do retábulo mor do Carmo (E41) e do cadeiral de São Bento da Vitória (E47) sucede precisamente o contrário: o ouro mate tem maior quilatagem do que o ouro brunido. No retábulo mor de São Nicolau e nos retábulos da Senhora da Rosa (E115) e dos Santos Mártires de Marrocos (E122) pode dizer-se que a quilatagem é equivalente.

O teor médio de Ag é de 5,1%. A variação da concentração deste elemento é maior do que a registada para o Au e o Cu. A mínima concentração é de 0,9% e a máxima de 14,7%. Na maior parte das amostras os valores situam-se entre 1,5% e 8%. Ag surge quase sempre em maior concentração do que Cu, excetuando uma amostra do cadeiral da capela de S. Vicente (E13). O teor médio de Cu é de 1,7%. A concentração mínima é de 0,6% e a máxima de 3,9%. A maior parte dos valores situa-se entre 1% e 2,5%.

O teor de Au nas ligas rurais é equivalente ao registado nas obras do Porto. No grupo rural a mínima quilatagem das amostras de ouro brunido é de 20,5 e a máxima de 23,5. Para o ouro mate a mínima quilatagem é de 19,0 e a máxima de 19,1.

Tal como no Porto, as proporções de Ag e Cu são variáveis mas não sugerem ter qualquer relação com a técnica de douramento adotada nem com a quilatagem da liga resultante. O teor médio de Ag nas obras rurais é de 4,9 % mas, tal como no Porto, a variação é maior do que no caso do Cu, com uma concentração mínima de 1,3% e máxima de 15,8%. A maior parte dos valores situa-se entre 1,5% e 7,5%, intervalo comparável ao registado no Porto. Ag surge quase sempre em maior concentração do que Cu também neste grupo, excetuando a amostra do retábulo mor de Ancede (P22). A concentração média de Cu é de 2,0%, entre um valor mínimo de 0,4% e máximo de 16,1%, mas que só surge em Ancede (P22). A maior parte dos valores situa-se entre 0,4% e 3,1%, o que também coincide com o intervalo registado no Porto.

As figuras 133 e 134 representam os gráficos ternários que evidenciam uma grande homogeneidade na composição das ligas das amostras recolhidas dos dois grupos:

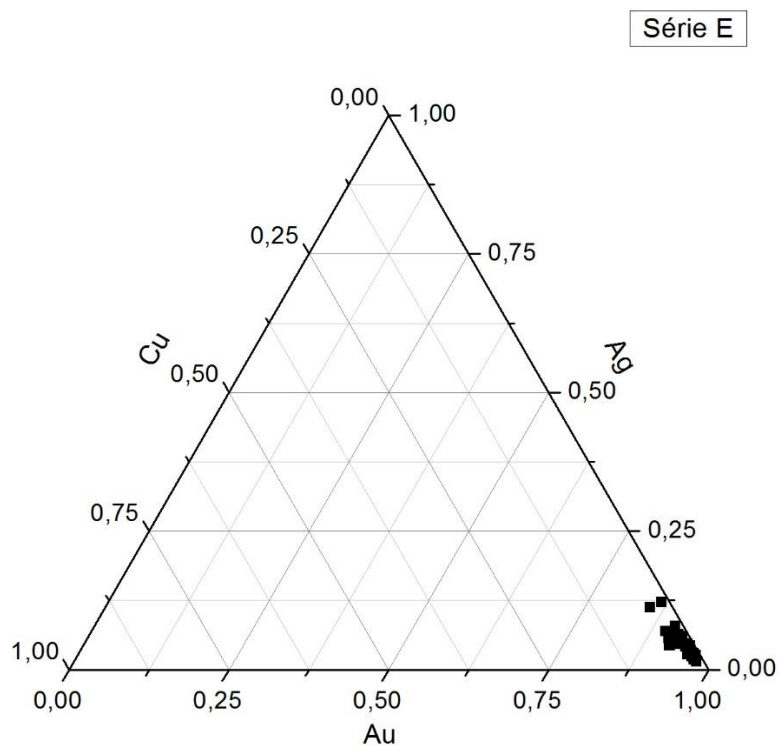


Fig. 133 – Gráfico ternário para o conjunto de resultados das ligas metálicas do Porto em que se demonstra a homogeneidade da composição das ligas metálicas.

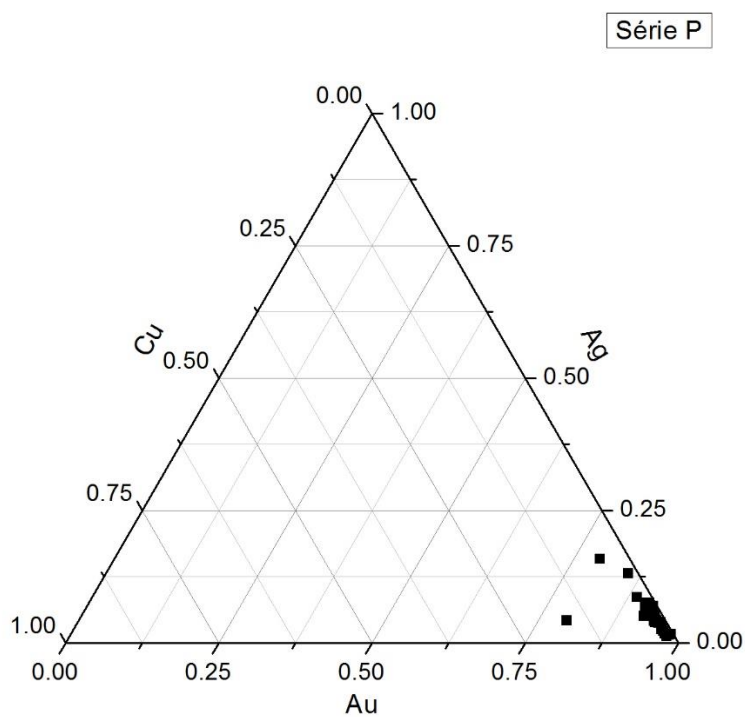


Fig. 134 – Gráfico ternário para o conjunto de resultados das ligas metálicas rurais em que se demonstra a homogeneidade da composição das ligas metálicas.

No grupo do Porto, os dois pontos que se destacam da maioria correspondem a uma amostra de ouro brunido (E20) e uma amostra de ouro mate (E102) em que o teor de Ag é mais elevado.

Os três pontos que se destacam no grupo rural correspondem às duas amostras de ouro mate em que num caso é mais elevado o teor de Ag (P12) e noutro é mais elevado o teor de Cu (P 22), e ainda a uma amostra de ouro brunido (P3) em que o teor de Ag é mais elevado.

Relativamente à qualidade do ouro selecionado para o douramento das áreas mate e das áreas brunidas, considera-se não terem sido analisadas obras representativas das duas técnicas de douramento em número suficiente para que seja possível retirar conclusões. No caso do Porto a diferenciação que os estudos publicados poderiam fazer esperar apenas se regista em duas das oito obras estudadas que incluem áreas de ouro mate. No caso das obras populares, verifica-se o uso de uma liga metálica com menor concentração de ouro para as áreas de ouro mate. No entanto, as duas únicas obras analisadas em que foi identificada esta técnica pertencem ao mesmo edifício, pelo que não é possível concluir se essa prática seria ou não generalizada.

#### **6.4. RESUMO DAS PRINCIPAIS DIFERENÇAS E SEMELHANÇAS ENTRE AS AMOSTRAS ERUDITAS E POPULARES:**

##### **Semelhanças**

As camadas de preparação branca apresentam composição muito semelhante entre os dois grupos de obras. É identificada quase sempre a dupla estrutura de gesso grosso e gesso fino, independentemente da técnica de douramento. Existem duas obras populares e uma obra erudita em que o carbonato de cálcio substitui o gesso grosso mas não é possível relacionar esta alteração com a qualidade artística das obras uma vez que o número de casos é reduzido e o mesmo procedimento foi detetado numa obra erudita de Tibães analisada num estudo publicado anteriormente. Em algumas das áreas de ouro mate eruditas e populares foram usadas misturas de cargas e pigmentos brancos, provavelmente usadas como forma de abreviar o processo de aplicação, embora aparentemente constituam exceções. O aglutinante usado é quase sempre a cola animal tendo sido detetado óleo secativo em apenas uma amostra de ouro mate popular. Quanto à proveniência do gesso é possível que tenha sido usado simultaneamente material nacional e importado.

No que respeita à camada de bolo, este apresenta sempre cor laranja ou vermelha. As camadas que não são constituídas por bolo como componente principal dizem respeito a áreas de ouro mate e podem ter cor amarela. Através da observação de partículas negras por PLM parece verificar-se o uso de grafite como aditivo na camada de bolo, tal como sugerido em alguns documentos históricos e observado em alguns estudos publicados.

As camadas são compactas e, em geral, de aspeto e composição homogéneos. Os resultados da análise química sugerem que as camadas de bolo são constituídas na maior parte dos casos fundamentalmente por argila, aglutinada em cola proteica, a que foi adicionada uma proporção variável de gesso. O gesso está misturado com o bolo em quase todas as amostras em baixas concentrações. A sua presença recorrente sugere que a mistura foi intencional, eventualmente como forma de diminuir a dureza da camada, facilitando o brunimento. É possível admitir também a presença de Ca na estrutura da calcite em algumas amostras.

O Fe pode participar na composição dos minerais argilosos ou então estar presente na forma de óxido, em alguns casos provavelmente usado como aditivo.

Nas camadas de ouro mate estas argilas podem ou não ser substituídas por pigmentos, normalmente misturados com argilas e aglutinados em óleo ou numa emulsão de óleo e cola. Em alguns casos usou-se a mesma preparação à base de bolo para as duas técnicas de douramento.

Numa primeira abordagem, e apesar de se terem detetado maiores variações nos teores de alguns elementos como Ca e Fe no caso das amostras rurais, parecem detetar-se sobretudo semelhanças entre as amostras dos dois conjuntos e independentemente da época em que foram executadas.

A identificação dos minerais argilosos predominantes é apenas confirmada através da análise mineralógica, através da qual se identificam bolos essencialmente cauliníticos com proporções variáveis de illite e esmectite. Além dos minerais argilosos, claramente predominantes numa camada de granulometria fina, estão presentes outros silicatos, como quartzo e feldspatos, minerais acessórios que entram na composição da própria argila.

Quanto à proveniência dos bolos, e com base nos dados históricos e nas propriedades das matérias-primas apresentados no capítulo 2., é provável que a sua aquisição fosse feita junto dos fornecedores habituais de materiais de pintura e douramento, independentemente de os bolos poderem ou não ter origem nacional. De modo a garantir a homogeneidade das propriedades, tendo em conta a heterogeneidade que caracteriza a composição dos próprios depósitos de argila, seria possível que os bolos usados em douramento fossem resultantes de misturas preparadas pelos fornecedores ou pelos próprios artistas, com o objetivo de ajustar as cores e as propriedades reológicas desejadas.

No que respeita às ligas metálicas, a qualidade do ouro é geralmente elevada e semelhante entre as áreas de ouro brunido e ouro mate (22 a 23 quilates). Registam-se algumas obras em que as ligas usadas nas áreas de ouro mate têm uma quilatagem inferior. No entanto, o reduzido número de casos não permite concluir se essa seria uma prática generalizada.

## **Diferenças**

As diferenças detetadas entre as amostras das obras residem na camada de bolo.

As tabelas de EDS sugerem à partida que no grupo do Porto a composição química é mais homogénea, enquanto na envolvente rural se nota uma maior heterogeneidade,

nomeadamente no que respeita às concentrações de Fe e Ca, mais elevadas sobretudo em amostras rurais.

Os coeficientes de correlação calculados para os dois conjuntos de obras em separado, bem como os gráficos de dispersão x/y, corroboram a maior homogeneidade no grupo do Porto. A correlação entre Fe e Al que se verifica no Porto não é observada no conjunto de obras rurais, o que aponta para uma presença deste elemento na forma de óxido mais significativa nas obras populares.

Na análise de componentes principais, as diferenças entre os dois conjuntos parecem residir igualmente na maior heterogeneidade do grupo rural. É provável que essa heterogeneidade esteja relacionada nomeadamente com a variação da proporção dos aditivos, representados por Ca e Fe.

Uma vez que amostras recolhidas das mesmas obras estão quase sempre separadas em grupos diferentes não é possível propor a formação de conjuntos sugerida pela análise grupal.

Face aos resultados apresentados neste capítulo, verifica-se que as diferenças entre os dois conjuntos de obras residem então na composição das camadas de bolo, sendo que o gesso e as ligas metálicas parecem apresentar qualidade semelhante. Colocam-se em seguida algumas hipóteses que poderão justificar essa constatação:

Considerando, por um lado, os procedimentos prévios necessários à aplicação de cada uma das camadas e, por outro, o que se sabe sobre o comércio destes bens, não parece provável que se recorresse aos principais centros de comércio para aquisição de gesso e de folha de ouro e o mesmo não acontecesse no caso do bolo. É provável que os artistas rurais que trabalhavam nos limites da diocese do Porto adquirissem os materiais na capital da mesma diocese, dada a proximidade geográfica.

No que respeita às ligas metálicas, as mesmas estavam sujeitas a um rigoroso controlo exercido pela Casa da Moeda, pelo que o facto de a sua qualidade ser constante corresponde ao que é esperado.

Em relação ao gesso, trata-se de um material que é selecionado segundo o seu grau de brancura e granulometria. Previamente à sua comercialização este mineral teria que ser calcinado, moído e peneirado, dependendo a sua qualidade sobretudo do depósito do qual fosse extraído. É possível que os fornecedores efetuassem misturas de gessos de qualidade diferente previamente à sua comercialização mas, uma vez adquirido pelo artista, este material não sofria alterações na sua composição. Salvo as exceções em que se adicionam outras cargas e pigmentos para abreviar o moroso processo de aplicação da estrutura dupla de gesso grosso e gesso fino, o processamento do gesso por parte do artista, que não espera alterações no comportamento do material, resume-se a hidratação, moagem e mistura com cola animal.

Já no que respeita aos bolos, e embora não possa ser totalmente excluída a possibilidade de se recolherem argilas de depósitos locais ou da sua aquisição ser feita através de droguistas ou boticários também locais, a situação mais provável, com base nos dados

históricos disponíveis, seria a da sua aquisição junto dos fornecedores de materiais para douramento e pintura estabelecidos nas cidades. Sucede que, no caso das argilas, a sua composição pode variar em função da heterogeneidade dos depósitos e das prováveis misturas efetuadas pelos próprios comerciantes, na tentativa de manter constantes algumas propriedades como a cor e a granulometria, tendo em conta as elevadas quantidades de cargas necessárias para a execução de preparações em obras de grandes dimensões. Essas alterações podem afetar o comportamento da argila quando dispersa em água, pelo que o artista poderia ser levado mais frequentemente a interferir na composição da camada de bolo, preparando misturas que permitissem ajustar as propriedades reológicas e obter o desempenho pretendido. É possível que a eventual intervenção por parte do artista na composição mineral desta camada em particular explique em parte a maior homogeneidade observada nas obras do Porto, centro de produção e formação de artistas onde os conhecimentos e as práticas, transmitidas de mestre a discípulo ao longo de gerações, se terão mantido mais constantes, independentemente da passagem do tempo. No caso das obras rurais as práticas dependeriam, por ventura, mais frequentemente de ensaios desenvolvidos individualmente pelos próprios artistas, cujas soluções poderiam variar de acordo com a experiência de cada oficina.

## 7. CONCLUSÕES:

O principal desafio deste trabalho consistiu na caracterização química e mineralógica das camadas de bolo de um conjunto obras considerável e pertencente a uma região do país, algo que até ao momento ainda não tinha sido desenvolvido. Para cumprir esse objetivo foi fundamental, por um lado, o acesso à difração de raios X com radiação de sincrotrão e, por outro, a execução de várias séries de provetes preparados a partir das argilas usadas como referência ao longo de toda a parte experimental e ainda com base em argilas vendidas comercialmente para a função de bolo. Considerando o tamanho e espessura das camadas de bolo das amostras das obras, a topografia irregular da superfície e a dificuldade em separá-las fisicamente das restantes camadas de gesso e ouro, a difração de raios X com radiação sincrotrão constituiu neste projeto a única via para a sua caracterização mineralógica, para o que contribuiu também a possibilidade de analisar, através da mesma técnica, as quatro referências de argila.

A análise dos provetes foi feita através das duas principais técnicas usadas neste estudo para a caracterização química e mineralógica das amostras das obras, SEM-EDS e XRD respetivamente. Os resultados obtidos revelaram-se essenciais para a distinção entre informações mais ou menos relevantes durante a interpretação dos dados analíticos com base no conhecimento prévio de todos os componentes usados nos provetes. Foi possível, assim, comparar os resultados obtidos para as amostras das obras com os obtidos através das mesmas técnicas para materiais de origem e composição conhecidos, com o objetivo de identificar sistematicamente os seus componentes, caracterizar as propriedades fundamentais das camadas de bolo que condicionam fortemente o seu comportamento em termos tecnológicos e identificar a presença de gesso usado sistematicamente como aditivo.

Através dos ensaios verificou-se ainda que os diferentes aglutinantes não afetam a interpretação dos resultados analíticos, excetuando a cola à base de pele curtida com alúmen que poderá corresponder a um ligeiro aumento da concentração de alumínio nos resultados da análise química.

O conjunto de resultados poderá assim ser utilizado como referência para comparação com dados analíticos a recolher em estudos futuros que permitirão aprofundar o conhecimento sobre as camadas de bolo e estabelecer comparações com obras provenientes de outras regiões do país.

Os resultados analíticos obtidos para as amostras recolhidas das obras eruditas e populares estudadas sugerem, não apenas o cumprimento das recomendações de tratados, contratos e receitas da época, mas também uma uniformização no que respeita aos materiais e técnicas usados nas camadas de gesso, bolo e ouro. Constata-se assim uma uniformização das práticas de produção de talha dourada, para o que terá contribuído acentuadamente o sistema corporativo e a transmissão de conhecimentos entre mestres e discípulos ao longo de gerações sucessivas. Esta homogeneidade, no entanto, parece ser mais evidente nos centros urbanos.

Nas preparações brancas a técnica mais frequente é a da aplicação da estrutura dupla de gesso grosso e gesso fino. O aglutinante usado é fundamentalmente a cola proteica, independentemente de as áreas se destinarem ou não a ser brunidas. Os resultados analíticos sugerem que a qualidade das cargas seria semelhante nos dois conjuntos, assim como a concentração e o tipo de impurezas, pelo que poderão ter tido a mesma origem. A omnipresença de celestite nas camadas de gesso pode relacionar-se com a proveniência mas tanto pode ocorrer em depósitos nacionais como estrangeiros, nomeadamente localizados em Espanha. Considera-se a possibilidade de uso de gesso importado, tendo em conta a escassez e dificuldades de exploração no nosso país e o conhecimento sobre a importação de quantidades consideráveis deste material através dos portos de Lisboa e Porto no período em que foram produzidas as obras. Não se detetam diferenças entre o grau de pureza do gesso grosso e do gesso fino, o que sugere que o segundo seria preparado a partir da reidratação do primeiro, embora também fosse possível adquirir gesso diidratado. As exceções à técnica tradicional correspondem a um número reduzido de obras e tanto se registam no Porto como na envolvente rural. No que respeita às preparações brancas, portanto, não se detetam diferenças que permitam associar a técnica e os materiais utilizados à qualidade artística da obra produzida e verifica-se a manutenção de uma prática de influência mediterrânica, baseada no uso da estrutura dupla de gesso grosso e gesso fino, independentemente de ser escassa a ocorrência e qualidade deste mineral em território nacional.

A camada de bolo é constituída maioritariamente por minerais argilosos (bolo) e pequenas quantidades de gesso aglutinados em cola proteica. A adição de grafite, recomendada além do gesso em alguns documentos históricos, parece ter sido, efetivamente, uma prática recorrente. O ferro é um dos principais elementos cromóforos e estará, maioritariamente, integrado na estrutura dos aluminossilicatos, embora também possa surgir na forma de óxido, quer como mineral acessório da argila, quer como aditivo. O desconhecimento sobre as características destas camadas relacionava-se, não apenas com o facto de os documentos históricos relacionados com a prática artística serem praticamente omissos em relação à sua origem e composição, como com os obstáculos colocados à análise de camadas multifásicas de espessura tão reduzida e difíceis de separar fisicamente. Verificou-se, no entanto, que os documentos históricos que incluem o levantamento ou estudo de depósitos de substâncias minerais e que, em alguns casos, constituem os primeiros passos do desenvolvimento das Geociências, não apenas relacionam uma variedade de bolos com a origem das suas explorações, como permitem associar este material ao mesmo que era usado em douramento. Estes bolos, usados primeiramente como argilas medicinais, eram aplicados em douramento devido às suas propriedades reológicas, resistência às variações de humidade, cor, tamanho das partículas e possibilidade de proporcionar uma superfície refletora. Os que eram usados em douramento correspondem a argilas comuns, predominantemente cauliniticas, com proporções variáveis de ilite e esmectite. Apesar de se caracterizarem por serem argilas plásticas, a proporção de minerais expansivos não poderia ser significativa para que a suspensão de argila e cola proteica se mantivesse estável e formasse camadas compactas e resistentes ao brunimento que antecedia a aplicação da folha metálica. O reduzido tamanho das partículas, obtidas após decantação sucessiva, o hábito predominantemente lamelar, a cor e o brilho permitiam assim corresponder às exigências de polimento e ausência de qualquer tipo de irregularidade necessárias para tirar o melhor partido possível da capacidade refletora do ouro. A cola proteica, que forma colóides protetores com as



partículas dos minerais argilosos, contribuía não apenas para a aderência das camadas mas também para a estabilidade das suspensões. No que respeita à proveniência dos materiais, as argilas ocorrem em Portugal em elevada abundância e qualidade. A proporção dos minerais argilosos identificados nas camadas de bolo coincide genericamente com a das argilas comuns que se podem encontrar no nosso país e que são essencialmente constituídas por caulinite e ilite, com concentrações variáveis de esmectite. As propriedades exigidas para a função de bolo coincidem também com as de algumas aplicações terapêuticas, sendo a composição dos bolos semelhante à de algum material geofágico conhecido.

No caso das camadas de bolo das amostras das obras estudadas, e embora os resultados da análise estatística não permitam subdividir claramente as amostras em grupos, regista-se uma maior heterogeneidade nas obras populares que contrasta com a maior homogeneidade observada nas obras eruditas. Essas diferenças basear-se-ão nomeadamente na concentração dos aditivos, que é simultaneamente mais significativa e variável no conjunto de obras populares. Se estas diferenças podem sugerir, por um lado, diferente proveniência dos materiais, por outro deve considerar-se a possibilidade da camada de bolo corresponder a misturas intencionais de argilas e aditivos em proporções diferentes. Observa-se uma maior homogeneidade nas soluções praticadas nas cidades, enquanto nas obras executadas por artistas locais, com menos contacto com os artistas em atividade nos principais centros de produção, ter-se-á recorrido a uma maior variedade de soluções.

No que respeita à folha metálica, sabe-se que a produção dos milheiros fornecidos pelos mestres bate folhas dependia do controlo da Casa da Moeda, pelo que, tal como o esperado, as ligas metálicas usadas nos dois grupos de obras apresentam características semelhantes. A proporção de ouro nas obras dos dois conjuntos é sempre elevada, sendo pouco frequente nas obras estudadas neste trabalho a diferenciação entre áreas de ouro brunido e áreas de ouro mate com base na quilatagem.

Quanto à natureza das colas, em algumas análises químicas é possível detetar uma concentração mais elevada de alumínio que sugere que a matéria-prima utilizada pode ter sido pele curtida com alúmen, tal como sugerido pela documentação histórica. É nas camadas de gesso que essa diferença pode ser mais evidente uma vez que as concentrações mais elevadas de alumínio e silício nas camadas de bolo não permitem avaliar essa variação. No entanto, admite-se que a cola usada seria a mesma para todas as camadas de preparação e ainda para a fixação da folha metálica.

Conclui-se, assim, que o sistema corporativo terá contribuído para a uniformização das práticas de douramento em termos técnicos, sobretudo nas cidades, mas também que o conhecimento dessas técnicas ultrapassava os limites das cidades onde estavam sediadas as corporações. Os materiais que não dependiam da intervenção dos artistas para a sua preparação, excluindo a sua hidratação ou mistura com substâncias adesivas, mostram características semelhantes na maior parte das obras e independentemente da sua origem e qualidade. Pelo contrário, quando a eficácia do desempenho de uma camada de bolo depende da mistura de uma proporção adequada de mais do que um material diferente, independentemente do fornecimento da matéria-prima poder ter origem semelhante, o resultado final tenderá a ser tanto mais variado quanto mais um dado artista local estiver

afastado dos grandes centros artísticos onde as práticas tendem a ser mantidas constantes entre oficinas e ao longo do tempo.

Com vista ao desenvolvimento do conhecimento sobre as camadas de bolo, pretende-se futuramente recolher novos conjuntos de amostras que permitam analisar um maior número de obras produzidas no Noroeste de Portugal e, simultaneamente, alargar o estudo a outras regiões do país.

No que respeita à análise química, e considerando as limitações relacionadas com a reduzida espessura da camada de bolo, procurar-se-á averiguar a possibilidade de recolher maiores porções de amostra com o objetivo de realizar ensaios através de técnicas de análise isotópica que permitam a quantificação absoluta e facilitem o estabelecimento de correlações com estudos de depósitos de argilas.

Em relação à análise mineralógica pretende-se solicitar novamente o acesso à difratometria de raios X com radiação de sincrotrão, procurando alterar as condições experimentais de modo a possibilitar a obtenção de difratogramas com intervalos de ângulos semelhantes aos da XRD convencional e a identificação do maior número possível de fases cristalinas constituintes.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- (1884). Mineralogia. Lisboa, Empreza Horas Romanticas.
- (1997). Reference Standards for X-Ray Microanalysis. Universal Sets for SEM and TEM (1). M. M. C. Ltd. Cambridge, MAC – Microanalysis Consultants Ltd.
- AA.VV. (1789). Memorias Economicas da Academia Real das Sciencias de Lisboa, Para o adiantamento da agricultura, das artes, e da industria em Portugal e suas conquistas, Officina da Academia Real das Sciencias. **tomo I**: 421.
- AA.VV (séc. XIX). vários catálogos e trabalhos sobre recursos geológicos portugueses
- Abreu, M. M. (1991). "Solos vermelhos mediterraneos do Alentejo e formações de terra rossa da Estremadura Portuguesa - correlações de génese." Geochim. Brasil. **5**(1-2): 15-23.
- Acciaiuoli, L. M. (1958). A Academia Real das Sciencias e a Comissao dos Trabalhos Geológicos do Reino (1857): Uma Comemmoração Centenária. Separata das "Memórias". A. d. C. d. Lisboa. **Classe de Ciências - tomo VIII**.
- Agricola, G. (1912 (1556)). De Re Metallica. London, The Mining Magazine, Salisbury House.
- Agricola, G. (1955 (1546)). De Natura Fossilium (Text Book of Mineralogy). New York, The Geological Society of America.
- Aires-Barros, L. (2001). As rochas dos monumentos portugueses. Tipologias e patologias. Lisboa, IPPAR.
- Almeida, P. T. d. (1786). Recreação filosofica ou dialogo sobre a filosofia natural, para instrução de pessoas curiosas que não frequentaram as aulas. Lisboa, Regia Officina Typografica.
- Alves, N. M. F. (1989). A arte da talha no Porto na época barroca. Artistas e clientela. Materiais e Técnica. Porto, Câmara Municipal do Porto.
- Alves, N. M. F. (2003). "Pintura, talha e escultura (séculos XVII e XVIII ) no Norte de Portugal." Ciências e Técnicas do Património, Revista da Faculdade de Letras **2**(1): 735-755.
- Antunes, V. and e. al. (2013). Técnicas e materiais de preparação na pintura portuguesa dos séculos XV e XVI. As Preparações na Pintura Portuguesa. Séculos XV e XVI - Actas do Colóquio Internacional. V. Serrão, V. Antunes and A. I. Seruya. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa: 55-74.
- Antunes, V., M. Oliveira, et al. (2014). "Characterization of gypsum and anhydrite ground

layers in 15th and 16th centuries Portuguese paintings by Raman Spectroscopy and other techniques " Journal of Raman Spectroscopy (in press).

Antunes, V., M. OLiveira, et al. (2014). "Characterization of glue sizing layers in Portuguese wood paintings from the 15th and 16th centuries by SEM secondary electron images and micro FTIR." Microscopy and Microanalysis(20): 66-71.

Bacellar, B. d. L. e. M. (1784). Arte e Dicionário do Comércio e Economia Portuguesa. Lisboa, Oficina de Domingos Gonçalves.

Bain, D. C., W. J. McHardy, et al. (1994). X-Ray fluorescence spectroscopy and microanalysis. Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods. M. J. Wilson. London, Chapman & Hall: 260-299.

Balla, M., G. Keömley, et al. (1990). "Neutron activation analysis for provenance studies of archaeological ceramics." Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **141**(1): 7-16.

Balla, M. and J. Gunneweg (2007). "Archaeological research at the institute of nuclear techniques, Budapest University of Technology and Economics: scholarly achievements of a prosperous long term collaboration" Archaeometry **49**(2): 373 - 381.

Barata, C. (2008). Caracterização de materiais e de técnicas de policromia da escultura portuguesa sobre madeira de produção erudita e de produção popular da época barroca. Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências - Universidade de Lisboa. **MSc**.

Barata, C., A. J. Cruz, et al. (2007). "Os materiais e as técnicas usados numa escultura barroca, do Museu de Santa Maria de Lamas, representando São Domingos." Conservar Património(6): 21-30.

Barata, C., A. J. Cruz, et al. (2008). "The visible image is not always correct: the differentiation of layers by optical microscopy in samples' cross sections." e conservation magazine(7): 21-25.

Barata, C., A. J. Cruz, et al. (2009). "Forma e matéria: a escultura barroca de Santo Estêvão do Museu de Santa Maria de Lamas, Portugal." Imagem Brasileira(4): 203-208.

Barata, C., A. J. Cruz, et al. (2009). Gilding materials and techniques used in erudite and popular portuguese polychrome baroque wooden sculptures (poster). TECHNART 2009 - Non-Destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage Research. K. Polikreti, A.-G. Karydas and D. Anglos. Athens, Greece, TECHNART 2009: 184.

Barata, C., A. J. Cruz, et al. (2010). "The materials and techniques of polychrome baroque wooden sculpture: three works from Baião, Portugal." International Journal of Conservation Science **1**(1): 19-26.

Barata, C., A. J. Cruz, et al. (2012). Ground layers in portuguese baroque polychrome

- wooden sculpture: analytical results (poster). Fourth symposium of the Art Technologie Source Research Working Group, The Artist's Process, Technology and Interpretation. S. Eyb-Green, J. H. Townsens, M. Clarke, J. Nadolny and S. Kroustallis. Vienna, Austria, Archetype Publications Ltd: 200-201.
- Barata, C., A. J. Cruz, et al. (2012). Sobre os materiais utilizados na talha da época barroca do noroeste de Portugal - primeiros resultados. I Encontro Luso Brasileiro de Conservação e Restauro. UCP/CITAR. Porto, UCP/CITAR: 40-50.
- Barata, C., A. J. Cruz, et al. (2013). "Caracterização através de análise química da escultura portuguesa sobre madeira de produção erudita e de produção popular da época barroca." Química Nova - Revista da Sociedade Brasileira de Química **1**(36): 21-26.
- Barata, C., F. Rocha, et al. (2013). Synchrotron sr-xrd analysis of ground micro samples from gilded portuguese baroque retables (poster). XV International Clay Conference. Rio de Janeiro - Brazil, XV International Clay Conference. **Abstract Book**.
- Barbosa, B. P. (1983). "Argilas especiais de Barracão-Pombal. Prospeção, sondagens e cálculo de reservas." Estudos, Notas e Trabalhos **XXV**(3-4): 193-212.
- Barbosa, B. P. (1985). "Os sedimentos da coluna cretácica de Aveiro-Vagos. Análise da evolução granulométrica, mineralógica e química aplicada às argilas para fins cerâmicos." Estudos, Notas e Trabalhos **XXVII**: 99-104.
- Baron, S. (2014). Méthodes isotopiques. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes. P. Dillmann and L. Bellot-Gurlet. Paris, Éditions des Archives Contemporaines: 323-331.
- Bergaya, F., B. K. G. Thang, et al. (2006). Handbook of clay science. Amsterdam, Elsevier.
- Bidarra, A., J. Coroadó, et al. (2009). "Gold leaf analysis of three baroque altarpieces from Porto." ArchéoSciences (33): 417-421.
- Bidarra, A., J. Coroadó, et al. (2010). "Contributos para o estudo da folha de ouro de retábulos Barrocos por microscopia óptica e electrónica." Ge-conservación/conservação(1): 183-191.
- Bigelow, D. (Ed.) (1991). Gilded Wood. Conservation and History. Gilding Conservation Symposium Philadelphia Museum of Art, Madison, CT, Sound View Press.
- Biringuccio, V. (1990). The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio. The Classical Sixteenth-Century Treatise on Metals and Metallurgy. New York, Dover Publications.
- Blair, G. S. (1969). Reologia das Argilas. Lisboa, Ministério da Economia, Instituto Nacional de Investigação Industrial.
- Bonaduce, I., M. P. Colombini, et al. (2006). "Identification of garlic in old gildings by gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography A(1107): 226-

- Borges, N. C. (1993). História da Arte em Portugal. Do barroco ao rococó. Lisboa, Publicações Alfa.
- Borges, R., I. Tissot, et al. (2008). "Gilding and silvering surface decoration techniques, and copper provenance studies of the tomb of D. Afonso of Portugal (15th century)." X-Ray Spectrometry(37): 338-345.
- Bouchard-Abouchacra, M. (2001). Evaluations des capacités de la microscopie Raman dans la caractérisation mineralogique et physico-chimique de matériaux archéologiques: métaux, vitreux et pigments, Museum National d' Histoire Naturelle.
- Brandão, D. d. P. (1984). Obra de talha dourada, ensamblagem e pintura na cidade e na Diocese do Porto – Documentação, vol. I. Porto, Solivros de Portugal.
- Brandão, D. d. P. (1985). Obra de talha dourada, ensamblagem e pintura na cidade e na Diocese do Porto – Documentação, vol. II. Porto, Solivros de Portugal.
- Brandão, D. d. P. (1986). Obra de talha dourada, ensamblagem e pintura na cidade e na Diocese do Porto – Documentação, vol III. Porto, Solivros de Portugal.
- Brandão, D. d. P. (1987). Obra de talha dourada, ensamblagem e pintura na cidade e na Diocese do Porto – Documentação, vol. IV. Porto, Solivros de Portugal.
- Brindley, G. W. and G. Brown (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London, Mineralogical Society.
- Brittain, H. G. (2006). Chapter 7: X-ray diffraction and X-ray fluorescence. Comprehensive Analytical Chemistry 47, Elsevier. 47: 177-226.
- Burmester, A., U. Haller, et al. (2010). Pigmenta et coloris: The artist's palette in pharmacy price lists feom Liegnitz (Silesia). Trade in artists' materials. Markets and commerce in europe to 1700. London, Archetype Publications: 314-324.
- Burmester, A., U. Haller, et al. (2010). Pigmenta et coloris: The artist's palette in pharmacy price lists feom Liegnitz (Silesia). Trade in artists' materials. Markets and commerce in europe to 1700. London, Archetype Publications: 314-324.
- Byrne, A. R. (1993). "Review of neutron activation analysis in the standardization and study of reference materials, including its application to radionuclide reference materials." Fesenius' Jornal of Analytical Chemistry(345): 144-151.
- Cabral, J. A. C. d. N. (1867). Exposition universelle de Paris en 1867. Portugal. Catalogue Descriptif de la collection des minéraux utiles acompagné de une notice sur l'industrie minérale du pays. Paris, Librairie Administrative de Paul Dupont.
- Campos, C. M. D. (2002). Caracterização, potencialidades e avaliação do gesso do depósito de S. José do Pinheiro (Soure, Portugal). Geociências, Universidade de

Aveiro. **MSc.**

- Carapito, M. C. and C. S. F. Gomes (1987). "Efeito das variações de cristalinidade dos minerais argilosos na respetiva quantificação por difração de raios X." Geociências, revista da Universidade de Aveiro **2**(1-2): 47-54.
- Cardoso, M. I. P. (2006). "18th Century church altarpieces in the Algarve, Portugal: A comparison of the historical documents to the results of the microscopical analysis." Infocus(4): 64-86.
- Cardoso, M. I. P. (2010). Gesso layers on Portuguese Baroque altarpieces: materials, practices and durability London, University College London. **PhD.**
- Cardoso, I. P. (2013). As camadas preparatórias em retábulos e esculturas douradas e policromadas portuguesas. As Preparações na Pintura Portuguesa. Séculos XV e XVI - Actas do Colóquio Internacional. V. Serrão, V. Antunes and A. I. Seruya. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa: 167-176.
- Carretero, M. I. (2002). "Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review." Applied Clay Science(21): 155-163.
- Carretero, M. I. and M. Pozo (2009). "Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications." Applied Clay Science(46): 73-80.
- Carretero, M. I. and M. Pozo (2010). "Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries: Part II. Active Ingredients." Applied Clay Science(47): 171-181.
- Carvalho, A. P., M. F. Vaz, et al. (2008). "Gilded Wood from the Organ of the Church of Santa Cruz (Coimbra) " revista da Sociedade Brasileira de Química **19**(8): 1653-1658.
- Carvalho, C., J. Grade, et al. (1999). "Classificação tipológica de argilas. Uma contribuição para o conhecimento do jazigo de Monsarros (Anadia)." Estudos, Notas e Trabalhos XLI: 49-58.
- Carvalho, C., Á. Oliveira, et al. (1999). "Argilas da região da Cruz da Léguas. Caracterização químico-mineralógica e ensaio de classificação tipológica." Estudos, Notas e Trabalhos XLI: 59-82.
- Carvalho, R. d. (1987). A história natural em Portugal no Século XVIII. Lisboa, Ministério da Educação - Instituto de Cultura e Língua Portuguesa.
- Casal, M. G. D. and M. Ribeiro (2008). As Cores do Alentejo - uma viagem entre a ciência e a tradição. Vídeo (<http://vimeo.com/23162373>).
- Cennini, C. (1960). The Craftsman's Handbook "Il Libro dell'Arte" Cennino d'Andrea Cennini translated by Daniel V. Thompson Jr. Mineola, Dover Publications.

- Chadwick, A. V. and e. al. (2012). "Application of Microfocus X-Ray Beams from Synchrotrons in Heritage Conservation " International Journal of Architectural Heritage: Conservation, Analysis, and Restoration **6**(2): 228-258.
- Chagas, F. d. (1767). Arte da pintura, symmetria e perspectiva. Lisboa, Off. João Baptista Alvares.
- Chalmers, J. M., H. G. M. Edwards, et al. (2012). Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science. Chichester, John Wiley & Sons.
- Chambers, E. (1753). Cyclopaedia: or An Universal Dictionary of Arts and Sciences. London.
- Chao, R., A. Heginbotham, et al. (2014). "Materials and techniques of gilding on a suite of French eighteenth-century chairs." Studies in Conservation **59**(2): 102-112.
- Cohen, D. X. (1880). Bases para Orçamentos. Lisboa, Typographia de Gutierrez.
- Coroado, J. P. P. d. F. (2000). Propriedades cerâmicas das argilas das unidades litoestratigráficas "Argilas de Aveiro" e "Argilas de Tomar". Geociências. Aveiro, Univeridade de Aveiro. **PhD**.
- Coroado, J., E. Ferraz, et al. (2010). "Apontamentos sobre a evolução regulamentar na exploração de massas minerais: 1434-2010." Boletim de Minas **45**(2): 89-98.
- Coroado, J., V. Antunes, et al. (2013). Presença de celestite e retábulos Portugueses. As Preparações na Pintura Portuguesa. Séculos XV e XVI - Actas do Colóquio Internacional. V. Serrão, V. Antunes and A. I. Seruya. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa: 75-83.
- Correia, A. M. (dir.). Retábulo. Grande enciclopédia Portuguesa e Brasileira. Lisboa-Rio de Janeiro, Editorial Enciclopédia, Limitada. **25**: 340.
- Correia, A. M. (dir.). Bôlo. Grande enciclopédia Portuguesa e Brasileira. Lisboa-Rio de Janeiro, Editorial Enciclopédia, Limitada. **4**: 853.
- Costa, A. R. d. (1789). Mapas dos principais géneros que entraram nesta barra da cidade do Porto, no curso de trinta meses, que tiveram principio no fim de Junho de 1782 e acabaram no último de Dezembro de 1784. Descrição Topografica e Historica da Cidade do Porto. Porto: 209-230.
- Costa, E. M. d. (1756). Natural History of Fossils, Royal Society.
- Costa, J. R. G. (1986). "O gesso em Portugal." Estudos, Notas e Trabalhos **XXVIII**: 93-117.
- Costa, L. F., M. M. Rocha, et al. (2002). A circulação do ouro do Brasil: o direito do 1%. Lisboa, GHES - Gabinete de História Económica e Social.
- Cotte, M. and e. al. (2008). "Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings " Journal of Analytical Atomic



- Cruz, A. J. (2007). "Pigmentos e corantes das obras de arte em Portugal, no início do século XVII, segundo o tratado de pintura de Filipe Nunes." Conservar Património(6): 39-51
- Cruz, A. J. (2009). "Os materiais usados em pintura em Portugal no início do século XVIII, segundo Rafael Bluteau." Artis – Revista do Instituto de História da Arte da Faculdade de Letras de Lisboa(7-8): 385-405.
- Cruz, A. J. (2013). A proveniência dos pigmentos utilizados em pintura em Portugal antes da invenção dos tubos de tintas: problemas e perspectivas. As Preparações na Pintura Portuguesa. Séculos XV e XVI - Actas do Colóquio Internacional. V. Serrão, V. Antunes and A. I. Seruya. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa: 297-306.
- Cruz, A. J. (2013). Proveniência dos pigmentos utilizados em pintura em Portugal antes da invenção dos tubos de tintas: problemas e perspectivas. As Preparações na Pintura Portuguesa. Séculos XV e XVI - Actas do Colóquio Internacional. V. Serrão, V. Antunes and A. I. Seruya. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa: 297-306.
- Cunha, M., R. Martins, et al. (2011). "Aplicação em Olaria de Terra Rossa de Vila Viçosa e Borba " Calipole.
- Cunha, A., R. Martins, et al. (2012). Solos de Cobertura do Anticlinal de Estremoz e sua Aplicação em Cerâmica. Valorpedra, Associação/Cluster da Pedra Natural
- Davis, J. C. (2002). Statistics and data analysis in Geology. New York, John Wiley & Sons.
- Derrick, M. R., D. Stulik, et al. (1999). Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Los Angeles, The Getty Conservation Institute.
- Diderot, D. and J. d'Alembert (1751). Bol. Encyclopédie, ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers. D. Diderot and J. d'Alembert. Paris, Briasson, David, Le Breton e Durand. **2**.
- Diderot, D. and J. d'Alembert (1757). Gypse. Encyclopédie, ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers. D. Diderot and J. d'Alembert. Paris, Briasson, David, Le Breton e Durand. **7**.
- Diderot, D. and J. d'Alembert (1765). Plâtre. Encyclopédie, ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers. D. Diderot and J. d'Alembert. Paris, Briasson, David, Le Breton e Durand. **12**.
- Diderot, D. and J. d'Alembert (1765). Terre. Encyclopédie, ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers. D. Diderot and J. d'Alembert. Paris, Briasson, David, Le Breton e Durand. **16**.
- Duran, A., J. L. Perez-Rodríguez, et al. (2008). "degradation of gold and false golds used

- in the cultural heritage of Andalusia, Spain." Journal of Cultural Heritage(9): 184-188.
- Endt, D. W. v. and M. T. Baker (1991). The chemistry of filled animal glue systems. Gilding Conservation Symposium Philadelphia Museum of Art. D. Bigelow. Madison, CT, Sound View Press: 155-162.
- Ferraz, E. (1997). Contribuição da geofísica para o estabelecimento do modelo estrutural do depósito de caulino sedimentar de Alvarães (Viana do Castelo). Geociências. Aveiro, Universidade de Aveiro. **MSc**.
- Ferraz, E. (2004). Caulinos de Alvarães: propriedades e aplicações cerâmicas. Geociências. Aveiro, Universidade de Aveiro. **PhD**.
- Foskett, S. (1994). "An investigation into the properties of isinglass." SSCR Journal **5**(4): 11-14.
- Frost, R. L. (1995). "Fourier Transform Raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite." Clays and Clay Minerals **43**(2): 191-195.
- Füller, J. (s.d.). Manual do formador e estucador, Livrarias Aillaud&Bertrand, Biblioteca de Instrução Profissional dirigida por Thomás Bordalo Pinheiro, s.d.
- Galhano, C., F. Rocha, et al. (1999). "Geostatistical analysis of the influence of textural, mineralogical and geochemical parameters on the geotechnical behavior of the "Clays Aveiro" formation (Portugal)." Clay Minerals(34): 109-116.
- Gaspar, O. (1982). "noções básicas sobre a génese dos jazigos minerais metálicos." Geonovas: 31-41.
- Genestar, C. and C. Pons (2005). "Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis." Analytical and Bioanalytical Chemistry **382**: 269–274
- Giese, R. F. and C. J. v. Oss, Eds. (2002). Colloid and surface properties of clays and related minerals. Surfactant Science Series. New York, Marcel Dekker.
- Gomes, C. (1982). "Argilas. O que são. Para que servem. O que temos." Geonovas **1**(4): 61-80.
- Gomes, C. S. F. (1987). "Sistemática, caracterização e interesse dos defeitos estruturais da caulinite." Geociências, revista da Universidade de Aveiro **2**(1-2): 27-40.
- Gomes, C. (1988). Argilas. O que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gomes, C. S. F., M. A. Machado, et al. (1992). "Smectitic clays, product of diorite alteration in Benavila (Portugal) - characterization and properties." Geociências, revista da Universidade de Aveiro **7**(1-2): 67-74.

- Gomes, C. (2002). Argilas. Aplicações na indústria. Aveiro, O Liberal, Empresa de Artes Gráficas, Lda.
- Gomes, C. (2003). Minerais Industriais: situação actual em Portugal das Argilas comerciais. A Geologia de engenharia e os recursos geológicos. Recursos geológicos e formação. M. Portugal and V. Ferreira. Coimbra, Imprensa da Universidade. **2**: 349-366.
- Gomes, C. (2006). "Geologia Médica." revista da UA "Linhas" (6): 16-17.
- Gomes, C. F. and J. P. Silva (2006). Os minerais e a saúde humana: benefícios e riscos; Mirerals and Human Health: benefits and risks, Celso Figueiredo Gomes e João Pereira Silva.
- Gomes, C. F. and J. B. Silva (2007). Mineralogia e Geoquímica Médicas. Engenharias'07 - inovação & desenvolvimento. 5ª Conferências de Engenharia. M. d. R. A. Calado and V. M. P. Cavaleiro. Covilhã, Universidade da Beira Interior. **1**: 239-245.
- Gómez, S. S. (2005). Las preparaciones de yeso en la pintura sobre tabla de la escuela española. Departamento de Pintura Madrid, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Bellas Artes. **PhD**.
- Gouveia, A. C. (1993). A Igreja: O enquadramento pós-tridentino e as vivências do religioso. História de Portugal. O Antigo Regime (1620-1807). J. M. (dir.). Lisboa, Editorial Estampa. **4**: 290-298.
- Grade, J. and A. C. Moura (1982). "Bacia de Chaves. Estudo prospectivo dos seus corpos argilosos." Geonovas **1**(3): 79-84.
- Grade, J. and A. C. Moura (1987). "Argilas da região de Bragança. Alguns aspetos químicos, mineralógicos e tecnológicos." Estudos, Notas e Trabalhos **XXIX**: 53-57.
- Greenberg, R. R., P. Bode, et al. (2011). "Neutron activation analysis: A primary method of measurement " Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy **66** (3-4): 193-241.
- Grim, R. E. (1968). Clay Mineralogy. New York, St Louis, San Francisco, Toronto, London, Sydney McGraw-Hill Book Company.
- Grygar, T., J. Hradilová, et al. (2003). "Analysis of earthy pigments in grounds of Baroque paintings." Anal Bioanal Chem(375): 1154-1160.
- Guedes, R. (dir.) (1996). Bolo. Grande Dicionário da Língua Portuguesa. Venda Nova, Bertrand. **I**: 418.
- Guerra, M. F. and T. Calligaro (2003). "Gold cultural heritage objects: a review of studies of provenance and manufacturing technologies." Measurement Science and Technology(14): 1527-1537.
- Guerra, M. F. and T. Calligaro (2004). "Gold traces to trace gold." Journal of Archaeological

Science **31**: 1199-1208.

Guerra, M. F. (2004). "Fingerprinting ancient gold with proton beams of different energies." Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **226** 185–198.

Guerra, M. F. (2008). "An overview on the ancient goldsmith's skill and the circulation of gold in the past: the role of x-ray based techniques." X-Ray Spectrometry (37): 317-327.

Guerra, M. F. (2014). La circulation des objets en or. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes. P. Dillmann and L. Bellot-Gurlet. Paris, Éditions des Archives Contemporaines: 161-173.

Guthrie, G. D. and Jr. (1998). "A Coherent TEM and XRD description of mixed-lyer illite/smectite." The Canadian Mineralogist **36**: 1421-1434.

Haupt, M., D. Dyer, et al. (1990). "An investigation into three anial glues." The Conservator **14**: 10-15.

Helwig, K. (2007). Iron Oxide Pigments: Natural and Synthetic. Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics E. Barbara H. Berrie. London, Archetype Publications. **4**: 39-109.

Henriques, F. d. F. (1726). Aquilegio Medicinal. Lisboa, Lisboa Ocidental da Oficina da Música.

Herrera, L. K. and e. al. (2008). "Characterization of iron oxide-based pigments by synchrotron-based micro X-ray diffraction." Applied Clay Science **42**: 57-62.

Herrera, L. K. and e. al. (2009). "Advanced combined application of micro X-ray diffraction/ micro X-ray fluorescence with conventional techniques for the identification of pictorial materials from baroque Andalusian paintings." Talanta **80**: 71-83.

Hespanha, A. M. (1993). A Igreja: O poder eclesiástico. Aspetos institucionais. História de Portugal. O Antigo Regime (1620-1807). J. M. (dir.). Lisboa, Editorial Estampa. **4**: 287-290.

Hill, J. (1748). A history of fossils. London, Thomas Osborne.

Hill, J. (1751). A history of the materia medica. London.

Hradil, D., T. s. Grygara, et al. (2003). "Clay and Iron oxid pigments in the history of paintings." Applied Clay Science (22): 223-236.

Hradil, D., J. Hradilová, et al. (2002). "Clay minerals in pigments of medieval and baroque paintings." Geologica Carpathica **53**(2): 123-126.

Janssens, K. (2004). Chapter 4: X-ray based methods of analysis. Comprehensive Analytical Chemistry, vol. XLII. Elsevier: 129-226.

- Janssens, K. and R. E. Van Grieken (2004). Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials, Wilson and Wilson's.
- Joron, J. L. and L. Raimbault (2014). Analyse par activation neutronique. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes. P. Dillmann and L. Bellot-Gurlet. Paris, Éditions des Archives Contemporaines: 309-313.
- Kirby, J., S. Nash, et al. (2010). Trade in artists' materials. Markets and commerce in europe to 1700. London, Archetype Publications.
- Kosarová, V. (2013). "Microanalysis of clay based pigments in painted artworks by the means of Raman spectroscopy." Journal of Raman Spectroscopy **44**(11): 1570-1577.
- Kubersky-Piredda, S. (2010). The market in Italy: Prices inventories and *vendicolori*. Trade in artists' materials. Markets and commerce in europe to 1700. London, Archetype Publications: 223-244.
- Kuhn, H. and M. Curran (1986). Chrome yellow and other chromate pigments. Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics R. Feller. New York, Oxford University Press. **1**: 187-217.
- Lagaly, G. (2006). Colloid clay science. Handbook of clay science. B. K. G. T. F. Bergaya, G. Lagaly. Amsterdam, Elsevier: 141-226.
- Lameira, F. and V. Serrão (2003). "O Retábulo protobarroco em Portugal: O (1619-1668)." Promontoria - revista do Departamento de História, Arqueologia e Património da Universidade do Algarve(1): 63-96.
- Lameira, F. and V. Serrão (2004). "O Retábulo em Portugal: O Barroco Pleno (1668-1713)." Promontoria - revista do Departamento de História, Arqueologia e Património da Universidade do Algarve **2**: 251-284.
- Lameira, F. and V. Serrão (2005). "O Retábulo em Portugal: O Barroco Final (1713-1746)." Promontoria - revista do Departamento de História, Arqueologia e Património da Universidade do Algarve(3): 287-315.
- Lameira, F. (2005). O Retábulo em Portugal. Das origens ao declínio, Departamento de História, Arqueologia e Património da Universidade do Algarve / Centro de História da Arte da Universidade de Évora.
- Lancia, A., D. Musmarra, et al. (2011). Calcium sulfate. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New Jersey, John Wiley & Sons: 1-22.
- Latella, B. A. and B. H. O'Connor (1997). "Detection of Minor Crystalline Phases in Alumina Ceramics Using Synchrotron Radiation Diffraction." Journal of the American Ceramic Society **80**(11): 2941-2944.
- Le Gac, A. (2002). Les techniques de polychromie des broderies d'application et des bouclés par la trame - étude préliminaire. Policromia. A escultura policromada

religiosa dos séculos XVII e XVIII. Estudo comparativo das técnicas, alterações e conservação em Portugal, Espanha e Bélgica. A. I. Seruya. Lisboa, Instituto Português de Conservação e Restauro: 79-94. .

Le Gac, A. (2006). "A utilização de compostos à base de cera na escultura policromada dos séculos XVII e XVIII em Portugal." Imagem Brasileira (3): 41-68.

Le Gac, A. Arinto, (2009). Le Rétable Majeur de la Sé Velha de Coimbra et la polychromie dans le diocèse de Coimbra à l'époque baroque. Aspects techniques et esthétiques Departamento de Conservação e Restauro. Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. **PhD**.

Le Gac, A., Ana I. Seruya, et al. (2009). "The main altarpiece of the Old Cathedral of Coimbra (Portugal), Characterization of gold alloys used for gilding from 1500 to 1900." ArchéoSciences(33): 423-432.

Le Gac, A. and e. al. (2013). As camadas preparatórias na policromia tardo-gótica do retábulo mor da Sé Velha de Coimbra, por Jean d'Ypres. As Preparações na Pintura Portuguesa. Séculos XV e XVI - Actas do Colóquio Internacional. V. Serrão, V. Antunes and A. I. Seruya. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa: 155-166.

Le Gac, A., I. Nogueira, et al. (2013). A camada preparatória na policromia tardo-gótica do retábulo mor da sé Velha de Coimbra, por Jean d'Ypres. As Preparações na Pintura Portuguesa. Séculos XV e XVI - Actas do Colóquio Internacional. V. Serrão, V. Antunes and A. I. Seruya. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa: 155-166.

Leitão, L. A. (1896). Curso elementar de construcções elaborado segundo o programa da escola central da mesma arma. Lisboa, Imprensa Nacional.

Lluveras, A., S. Boularand, et al. (2008). "Weathering of gilding decorations investigated by SR: development and distribution of calcium oxalates in the case of Sant Benet de Bages (Barcelona, Spain) " Applied Physics A(90): 23-33.

Lopes, A. B., M. I. Prudêncio, et al. (1992). "Análise instrumental por ativação neutrónica de sete padrões geológicos: (GH, MICA-MG, GS-N, DR-N, DT-N, BX-N e UB-N)." Geociências, revista da Universidade de Aveiro 7(1-2): 15-28.

Madejová, J. (2003). "FTIR techniques in clay mineral studies." Vibrational Spectroscopy(31): 1-10.

Makovicky, E. (2009). Ottoman tiles and the mosques Sokollu Mehmet Pasa Camii, Sultan Ahmet Camii and Rustem Pasa Camii. Short notes for the excursion compiled by XXV European Crystallographic Meeting. Satellite Conference Symmetry and Crystallography in Turkish Arte and Culture. Istanbul, IUCr Commission on Mathematical and Theoretical Chrystallography / IUCr Commission on Chrystallography in Art and Cultural Heritage. **abstract book**: 18-21.

Manuppella, G., J. C. B. Moreira, et al. (1978). "Argilas da região entre Rio Maior e Alcobaça

- (Sinclinal de A-dos-Francos)." Estudos, Notas e Trabalhos **XXIII**(3-4): 147-202.
- Manuppella, G., J. B. Moreira, et al. (1985). "Contribuição para o conhecimento das características das argilas do Algarve." Estudos, Notas e Trabalhos **XXVII**: 59-76.
- Marel, H. W. v. d. and H. Beutelspacher (1976). Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam, Elsevier.
- Marques, R. M. S. (2007). Geoquímica e mineralogia de argilas do Cretácico de Taveiro e Aveiro, Portugal. Geociências. Aveiro, Universidade de Aveiro. **MSc**.
- Martins, F. S. (2004). O conceito de "Nihil Inhonestum" nos Tratados Artísticos Pós Tridentinos. Estudos em Homenagem a Luís António de Oliveira Ramos. Porto, Faculdade de Letras da Universidade do Porto: 713-726.
- Martins, R., A. Cunha, et al. (2012). "Estudos de aplicabilidade de lamas carbonatadas e terra rossa pela Universidade de Évora." Portugal Mineral. Revista da indústria extrativa(5): 23-35.
- Martins, R., C. Gomes, et al. (2013). "Application in Pottery of the Residual Soils Associated to Marbles from the Estremoz Anticlinal Region " Key Engineering Materials **548**: 147-156.
- Martins, V., J. Dubert, et al. (2007). "A multiproxy approach of the Holocene evolution of shelf-slope circulation on the NW Iberian Continental Shelf." Marine Geology(239): 1-18.
- Masschelein-Kleiner, L. (1995). Ancient binding media, varnishes and adhesives. Rome, ICCROM.
- Matos, C. (2014). Escultura de São João Batista da igreja conventual de S. Francisco do Porto: estudo e tratamento de conservação e restauro. Preservar Conservando. Património móvel e integrado da Ordem Terceira de São Francisco do Porto. Porto, Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto: 81-95.
- Matos, F. (2014). Conservação e restauro do retábulo da escultura em granito de São Francisco de Assis. Preservar Conservando. Património móvel e integrado da Ordem Terceira de São Francisco do Porto. Porto, Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto: 133-152.
- Mecklenburg, M. F. (1991). Some mechanical and physical properties of gilding gesso. Gilding Conservation Symposium Philadelphia Museum of Art. D. Bigelow. Madison, CT, Sound View Press: 163-170.
- Melo, H. P. d., A. J. Cruz, et al. (2013). Os estratos preparatórios nas obras do pintor eborense Francisco João (act. 1563-1595). As Preparações na Pintura Portuguesa. Séculos XV e XVI - Actas do Colóquio Internacional. V. Serrão, V. Antunes and A. I. Seruya. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa: 143-153.

- Merrifield, M. P. (1849). Original Treatises Dating from the XIth to the XVIIIth Centuries, on the Arts of Painting. London, William Clowes and Sons.
- Michalski, S. (1991). Crack mechanisms in gilding. Gilding Conservation Symposium Philadelphia Museum of Art. D. Bigelow. Madison, CT, Sound View Press: 171-184.
- Monceau, M. D. d. (1799). Arte de fazer a colla forte. Lisboa, Officina da Casa Litteraria do Arco do Cego.
- Monteiro, P. and A. J. Cruz (2010). Breve Tratado de Iluminação composto por um religioso da ordem de Cristo. The Materials of the Image. As Matérias da Imagem. L. U. Afonso. Lisboa, Cátedra de Estudos Sefarditas «Alberto Benveniste» da Universidade de Lisboa: 237-286
- Monteiro, S., J. A. Barata, et al. (1889). Catalogo Descriptivo da Secção de Minas. Grupos I e II coordenado sob a direcção de José Augusto C. das Neves Cabral. A. I. Portuguesa. Lisboa, Imprensa Nacional.
- Monton, B. (1734). Secretos de artes liberales y mecanicas. Madrid, Oficina de Antonio Marín
- Moore, D. M. and J. Robert C. Reynolds (1997). X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals New York, Oxford University Press.
- Moreira, J. (1991). "Argilas especiais Barracão-Pombal. Áreas A e B." Estudos, Notas e Trabalhos XXXIII: 49-70.
- Moura, A. and J. L. Velho (2012). Recursos Geológicos de Portugal. Coimbra, Palimage.
- Moura, A. C. and J. Grade (1983). "Argilas da região Aveiro-Ílhavo-Vagos. Considerações sobre os pontos de vista químico-mineralógico e tecnológico." Estudos, Notas e Trabalhos XXV(3-4): 135-146.
- Moura, A. C. and J. Grade (1983). "Argilas especiais dos jazigos de Pombal e Barracão. Química, mineralogia e tecnologia." Estudos, Notas e Trabalhos XXV(3-4): 213-226.
- Moura, C. (1993). Uma poética da refulgência: a escultura e a talha dourada. História da Arte em Portugal. O limiar do barroco. C. Moura. Lisboa, Publicações Alfa. **8**: 87-120.
- Nash, S. (2010). 'Pour couleurs et autres choses prise de lui...': The supply, acquisition, cost and employment of painters' materials at the Burgundian court, c. 1375-1419. Trade in artists' materials. Markets and commerce in europe to 1700. London, Archetype Publications: 97-182.
- Newbury, D. E. and N. W. M. Ritchie (2011). Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? Effects of Specimen Shape Scanning Microscopies 2011: Advanced Microscopy Technologies for



Defense, Homeland Security, Forensic, Life, Environmental, and Industrial Sciences. M. T. Postek, D. E. Newbury, S. F. Platek, D. C. Joy and T. K. Mauge.

Newbury, D. E. and N. W. M. Ritchie (2012). Faults and Foibles of Quantitative Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Scanning Microscopies 2012: Advanced Microscopy Technologies for Defense, Homeland Security, Forensic, Life, Environmental, and Industrial Sciences. M. T. Postek, D. E. Newbury, S. F. Platek, D. C. Joy and T. K. Mauge.

Newbury, D. E. and N. W. M. Ritchie (2013). "Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?" Scanning **35**: 141-168.

Nunes, F. (1615). Arte da Pintura Simetria e Perspectiva. Lisboa, Pedro Crasbeeck.

Nunes, J. E. L. (1982). "Filossilicatos. Características químico-estruturais gerais." Geonovas **1**(4): 43-53.

Oliveira, A., F. Rocha, et al. (2002). "Clay minerals from the sedimentary cover from the Northwest Iberian shelf." Progress in Oceanography(52): 233-247.

Oliveira, A. d. and e. al. (2012). O Barroco em Portugal e no Brasil. I Congresso Luso-Brasileiro do Barroco, Braga, ISMAI.

Olphen, H. v. (1963). An introduction to clay colloid chemistry. New York, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, Inc.

Oolson, N. B. e. a. (1997). "Cataloguing Internet resources." 2nd ed. Retrieved 24 Mar. 2001, from <http://www.purl.org/oclc/cataloging-internet>.

Osbaldeston, T.A. (2000). De materia medica. Being an herbal with many other medicinal materials written in greek in the first century of the comon era. Johannesburg, Ibdid Press.

Pacheco, F. (2001 (1649)). El arte de la pintura. Madrid, Ediciones Cátedra.

Palmeirão, J., J. P. Ameida, et al. (2014). Conservação e restauro da escultura de São Diogo de Alacalá da igreja de São Francisco do Porto. Preservar Conservando. Património móvel e integrado da Ordem Terceira de São Francisco do Porto. Porto, Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto: 117-132.

Peixoto, R. (2014). Conservação e restauro da escultura sobre madeira policromada "S. Francisco de Assis" de Machado de Castro. Preservar Conservando. Património móvel e integrado da Ordem Terceira de São Francisco do Porto. Porto, Venerável Ordem Terceira de São Francisco do Porto: 63-80.

Pereira, J. F. (1993). Resistências e aceitação do espaço barroco: a arquitectura religiosa e civil. História da Arte em Portugal. O limiar do barroco. C. Moura. Lisboa, Publicações Alfa. **8**: 9-66.

Pichler, H. and C. Schmitt-Riegraf (1997). Rock-forming minerals in thin section. London,

Chapman & Hall.

- Pinto, M. S. and A. S. d. Andrade (1998). Sobre o conhecimento dos recursos minerais de Portugal no séc. XVIII. Actas do V Congresso Nacional de Geologia. I. G. e. Mineiro. Lisboa, Ministério da Economia. **84**: H38-H41.
- Plahter, U. (2010). The trade in painters's materials in Norway in the Midle Ages. Part 2: Materials, techniques and trade from the twelfth century to the mid-fourteenth century. Trade in artists' materials. Markets and commerce in europe to 1700. London, Archetype Publications: 64-73.
- Plinio, C. (1855). An account of paintings and colours. The Natural History. Pliny the Elder. J. Bostock. London, Taylor and Francis. **35**.
- Polo Sánchez, J. J. (1991). Arte barroco en Cantabria, retablos e imagería. Santander, Universidad de Cantabria.
- Réguer, S. and P. Martinetto (2014). Application de la diffraction des rayons X en Archéometrie. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes. P. Dillmann and L. Bellot-Gurlet. Paris, Éditions des Archives Contemporaines: 315-321.
- Reis, M. T. (2005). Argilas/lamas portuguesas utilizadas em peloterapia: propriedades físicas e químicas relevantes Geociências. Aveiro, Universidade de Aveiro. **MSc**.
- Rice, P. M. (1987). Pottery Analysis: A Sourcebook Chicago and London, The University of Chicago Press.
- Robertson, R. H. R. (1996). "Cadavers, choleras and clays." Mineralogical Society Bulletin(113): 2-7.
- Rocha, F. and C. Gomes (1989). "The importance of clay mineralogy in the stratigraphical and structural studies of the cretaceous sediments of the rio Vouga estuary (Portugal)." Geociências, revista da Universidade de Aveiro **4**(2): 97-106.
- Rocha, F. T. (1993). Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro. Departamento de Geociências. Aveiro, Universidade de Aveiro. **PhD**.
- Rodrigues, J. C. M. (2001). A talha nacional e joanina em Marco de Canaveses. Marco de Canaveses, Câmara Municipal do Marco de Canaveses.
- Rojas, I. G. (1999). Artes de los yesos: yeserías y estucos. Madrid, Munilla-Lería.
- Roy, E. A. (1993). Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics New York, Oxford University Press.
- Russel, J. D. and A. R. Fraser (1994). Infrared Methods. Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods. M. J. Wilson. London, Chapman & Hall: 11-67.

- Sá, J. A. d. (1783). Compendio de observaçoens que formão o plano da Viagem Politica, e Filosofica, que se deve fazer dentro da Pátria. Lisboa, Oficina de Francisco Brges de Sousa.
- Salvado, N. (2014). Synchrotron radiation based techniques for the study of altered metal foil coatings in baroque altarpieces. Synchrotron radiation and neutrons in art and archaeology conference. Paris - Musé du Louvre. **book of abstracts**: 120.
- Sandu, I. C. A. et al. (2009). "The Biochemistry and Artistic studies: a novel integrated approach to the identification of proteinaceous binders in polychrome artifacts " ECR(1): 39-56.
- Sandu, I. C. A., L. U. Afonso, et al. (2010). "Gilding techniques in religious art between East and West, 14th - 18th centuries." International Journal of Conservation Science **1(1)**: 47-62.
- Sandu, I. C. A. et al. (2011). "Ancient'gilded'artobjects from European cultural heritage:a review on different scales of characterization " Surface and interface analysis(43): 1134–1115.
- Sandu, I. C. A., T.Busani, et al. (2011). "The surface behavior of gilding layer imitations on polychrome artefacts of cultural heritage " Surface and interface analysis **43(8)**: 1171-1181.
- Sandu, I. C. A., E. Murta, et al. (2012). "A comparative interdisciplinary study og gilding techniques amd materials in two Portuguese baroque "talha dourada" complexes." ECR(4): 47-71.
- Sandu, I. and e. al. (2014). "Travelling Beneath the Gold Surface – Part I: study and characterization of laboratory reconstructions of Portuguese seventeenth and eighteenth centuries ground and bole layers." e conservation Journal **2**: 94-115.
- Santos, N. M. R. (2000). Minerais e Rochas Industriais. A região entre Soure e Condeixa - contributo para o conhecimento dos seus recursos minerais. Departamento de Geociências. Aveiro, Universidade de Aveiro. **MSc**.
- Schrader, B. (Ed.) (1995). Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications. Weinheim, VCH.
- Schultz, L. G. (1964). "Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale." Geological Suvey (Professional Paper 391-C): 1-31.
- Selenius et al., e. (2005). Essentials of medical geology: impacts of the natural environment on public health, Elsevier.
- Serk-Dewaid, M. (1991). The history and conservation of the surface coating on European gilded wood objects. Gilding Conservation Symposium Philadelphia Museum of Art. D. Bigelow. Madisson, CT, Sound View Press: 65-78.

- Serck-Dewaide, M. and e. al. (2002). Les techniques utilisées dans l'art baroque religieux des XVIIe et XVIIIe siècles au Portugal, en Espagne et en Belgique. Policromia. A escultura policromada religiosa dos séculos XVII e XVIII. Estudo comparativo das técnicas, alterações e conservação em Portugal, Espanha e Bélgica. A. I. Seruya. Lisboa, Instituto Português de Conservação e Restauro: 119-155.
- Serrão, V. (2003). História da Arte em Portugal. O Barroco. Lisboa, Editorial Presença.
- Serrão, V., P. Monteiro, et al. (2006). As matérias da imagem: os pigmentos na tratadística portuguesa desde a Idade Média até 1850. Relatório final dos trabalhos desenvolvidos entre Novembro de 2005 e Outubro de 2006., Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa: 140-141.
- Serrão, V., V. Antunes, et al. (2013). As Preparações na Pintura Portuguesa. Séculos XV e XVI - Actas do Colóquio Internacional. As preparações na pintura portuguesa. Séculos XV e XVI, Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa.
- Seruya, A. I. (Ed.) (2002). Policromia. A escultura policromada religiosa dos séculos XVII e XVIII. Estudo comparativo das técnicas, alterações e conservação em Portugal, Espanha e Bélgica, Lisboa, Instituto Português de Conservação e Restauro.
- Silva, F. L. T. (1900). Algumas indicações sobre a arte de dourar. Lisboa, Typographia do Comércio
- Smith, J. R. and D. L. Bish (1988). Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals. Boston, Allen & Unwin.
- Sobral, J. A. C. d. N. (1864). Relatório sobre a Exposição Universal de Londres de 1862. Estudos geológicos minerais úteis e suas aplicações. Metalurgia e lavra de minas. Lisboa, Imprensa Nacional.
- Sousa, G. d. (2013). História da Medicina Portuguesa Durante a Expansão, Temas e Debates.
- Sousa, R. M. D. (2008). "Brazilian Gold and the Lisbon Mint House (1720–1807)." e-JPH 6(1): 1-22.
- Souza, L. A. C. (1996). Evolução da tecnologia de policromia nas esculturas em Minas Gerais no século XVIII: O interior inacabado da igreja matriz de Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais. **PhD**.
- Spear, R. E. (2010). A century of pigment prices: seventeenth-century Italy. Trade in artists' materials. Markets and commerce in europe to 1700. London, Archetype Publications: 275-296.
- Spring, M. (Ed.) (2011). Studying old master paintings, technology and practice. The National Gallery Technical Bulletin, 30th anniversary conference postprints. Studying old master paintings, technology and practice, London, Archetype

Publications in association with The National Gallery.

Stooter, J. (1729). Arte de brilhantes vernizes e das tinturas. Antuérpia, Viuva de Henrico Verdussen.

Švarcová, S. and e. al. (2010). "Evaluation of laboratory powder X-ray micro-diffraction for applications in the fields of cultural heritage and forensic science." Analytical and Bioanalytical Chemistry **398**: 1061–1076.

Švarcová, S. and e. al. (2011). "Clay pigment structure characterisation as a guide for provenance determination. A comparison between laboratory powder micro-XRD and synchrotron radiation XRD." Analytical and Bioanalytical Chemistry **399**: 331-336

Tejeda, L. d. I. C. (2001). El oro en hoja: aplicación y tratamiento sobre soportes móviles tradicionales, muro y resinas Facultad de Bellas Artes, Departamento de Pintura Madrid, Universidad Complutense de Madrid. **PhD**.

Thirion-Merle, V. (2014). Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes. P. Dillmann and L. Bellot-Gurlet. Paris, Éditions des Archives Contemporaines: 291-297.

Thorez, J. (1976). Practical identification of clay minerals. Dison, Lelotte.

Townsend, J., T. Doherty, et al. (2008). Preparation for painting. The Artist's choice and its consequences. London, Archetype Publications Ltd.

Trindade, M. J. (2007). Geoquímica e mineralogia de argilas da bacia algarvia: transformações térmicas. Geociências Aveiro Universidade de Aveiro. **PhD**.

Vahur, S., A. Teearu, et al. (2010). "ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550-230 cm<sup>-1</sup> for identification of inorganic pigments." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **75**: 1061-1072.

Van Loon, A. (2008). Color Changes and Chemical Reactivity in Seventeenth-century Oil Paintings, Universiteit van Amsterdam [Host].

Vandelli, D. (1789). Memória sobre algumas produções naturais deste reino, das quais se poderia tirar utilidade. Memórias Económicas da Academia Real das Ciências de Lisboa. Para o adiantamento da agricultura, das artes e da indústria em Portugal, e suas conquistas. Lisboa, Oficina da Academia Real das Ciências **I**: 176-186; 223-236.

Varga, H. V. (2008). Estudo do envelhecimento de aglutinantes em têmperas proteicas por cromatografia líquida de elevada eficiência Química Lisboa, Instituto Superior Técnico. **MSc**.

Vasconcellos, C. M. d. (1921). Algumas palavras a respeito de púcaros de Portugal. Coimbra, Imprensa da Universidade de Coimbra.

- Vasilescu, A., B. Constantinescu, et al. (2011). "Micro SR-XRF studies of gold provenance in archaeology." Rom. Journ. Phys **56**(3-4): 366–372.
- Velho, J. and C. Campos (2006). Geologia do depósito de gesso de S. José do Pinheiro (Soure). VII Congresso nacional de Geologia. J. Mirão and A. Balbino. Universidade de Évora, Pólo de Estremoz, Universidade de Évora: 1071 – 1074.
- Velho, J. L. (2006). Os recursos minerais. Uma visão geohistórica. Viseu, Palimage Editores.
- Wilson, M. J. (Ed.) (1987). A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Glasgow and London, Blackie & Son Limited.
- Wilson, M. J. (2003). "Clay mineralogical and related characteristics of geophagic materials." Journal of Chemical Ecology **29**(7): 1525-1547.
- Wirsching, F. (2005). Calcium Sulfate. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. New Jersey, John Wiley & Sons: 1-33.
- Worrall, W. E. (1975). Clays and ceramic raw materials. London, Applied Science Publishers Ltd.
- Xavier, Â. B. and A. M. Hespanha (1993). A representação da sociedade e do poder. História de Portugal. O Antigo Regime (1620-1807). J. M. (dir.). Lisboa, Editorial Estampa. **4**: 121-155.
- Zamora, E. L. (2007). Estudio de los materiales y procedimientos del dorado a través de las fuentes literarias antiguas: aplicación en las decoraciones de pinturas castellanas sobre tabla Facultad de Bellas Artes, Departamento de Pintura Madrid, Universidad Complutense de Madrid. **PhD**.
- Zbyszewski, G. and J. M. d. C. Almeida (1964). "As jazidas de gesso em Portugal." Boletim de Minas **1**(3): 161-166.

## 9. ANEXOS

O capítulo que se segue é constituído pelo conjunto de resultados analíticos obtidos para cada uma das amostras estudadas neste trabalho.

O anexo **AI** corresponde a um conjunto de fichas relativas a cada uma das obras, organizadas por ordem cronológica. Cada ficha inicia-se com a identificação da obra, sua localização e data de execução. Sempre que existente, fornece-se informação sobre quem foram os seus autores. As imagens gerais das obras são acompanhadas de uma breve descrição estilística e formal e da identificação dos pontos de recolha das amostras estudadas com a indicação da sua respetiva referência, constituída pela letra que identifica o conjunto erudito (E) ou popular (P) e pelo número de série atribuído.

A identificação de cada amostra inicia-se com a sua caracterização genérica, segundo tenha sido recolhida de uma área de ouro brunido ou de ouro mate, e com a apresentação das imagens de PLM recolhidas a partir dos cortes estratigráficos e acompanhadas da descrição da sequência de camadas. Segue-se a apresentação das respetivas imagens obtidas por SEM e da descrição das respetivas características observadas para comparação com as identificadas por PLM.

Seguem-se os resultados da análise química obtida para cada uma das camadas através da apresentação dos espectros obtidos por SEM-EDS e das respetivas tabelas de semiquantificação calculadas para as camadas de gesso grosso, gesso fino, bolo e ouro.

Sempre que existentes, na sequência dos resultados da análise química apresentam-se os difratogramas obtidos para identificação das fases cristalinas presentes nas camadas de gesso e de bolo, acompanhados dos respetivos espectros de FTIR, usados fundamentalmente para a identificação dos aglutinantes mas igualmente úteis na caracterização mineralógica, como complemento da interpretação dos resultados da análise efetuada por XRD.

O anexo **AII** é constituído por fichas relativas a cada um dos materiais usados como referência nos ensaios efetuados neste estudo: argilas, gessos e colas. Cada ficha inicia-se com uma imagem de cada material e com a identificação da respetiva proveniência. A apresentação dos resultados da análise química e mineralógica das argilas e gessos segue a mesma ordem identificada nas amostras das obras. No caso das colas proteicas apenas foram obtidos espectros de FTIR.

## **A I - Fichas das obras eruditas em estudo**



PORTO

SÉ PATRIARCAL

PAINÉIS DO CADEIRAL DA CAPELA DE SÃO VICENTE

FINAL DO SÉCULO XVII



Fig. A I. 1



Fig. A I. 2

Conjunto de dez painéis em baixo relevo dourados e policromados, divididos em duas séries aplicadas em paredes opostas da capela. Representam, respetivamente, cenas do Antigo Testamento (*Expulsão do Paraíso*; *Sacrifício de Isaac*; *José junto do Poço*; *Aparição dos três Anjos a Abraão*; *Moisés diante da Sarça Ardente*) e Cenas do Novo Testamento (*Aparição do Anjo aos Pastores*; *Encontro de Herodes com os Reis Magos*; *Menino entre os Doutores*; *Última Ceia*; *Pentecostes*).

Apresentam moldura linear de perfil misto, reto e curvo, com pilastra de duplo quartelão fitomórfico de caneluras e sequência de ondas a separar e definir o espaço entre cada painel.

A qualidade da obra evidencia-se através do uso de perspetiva, equilíbrio na distribuição das figuras escultóricas, sua proporção, expressividade e naturalismo.

A forma predominantemente retilínea dos elementos de talha das molduras e a falta de movimento das figuras representadas situam esta obra no último quartel do século XVII.

Para este estudo foram selecionados os painéis *Última Ceia* (Fig. A I.1) e *Aparição do Anjo aos Pastores* (Fig. A I.2).

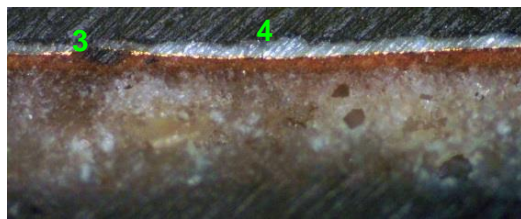
Medidas gerais máximas de cada painel:

1,07 m x 1,30 m (sem moldura); 1,23 x 1,50 m (com moldura).

### E13\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 3 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**



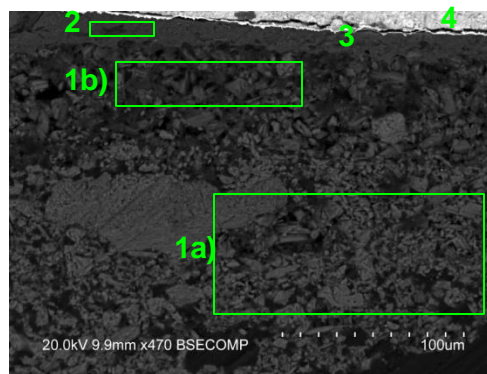
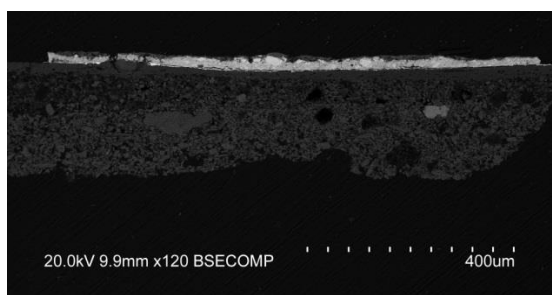
**Fig. A I. 4 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca com áreas acastanhadas. Granulometria heterogênea.

2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada, com alguns pontos pretos e aparência homogênea;

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – Camada de tinta branca aplicada sobre o ouro.



**Figs. A I. 5 e A I. 6- SEM - BSE, ampliação de 120 x e 470 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 100 a 130 μm.

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura média de 55 μm.

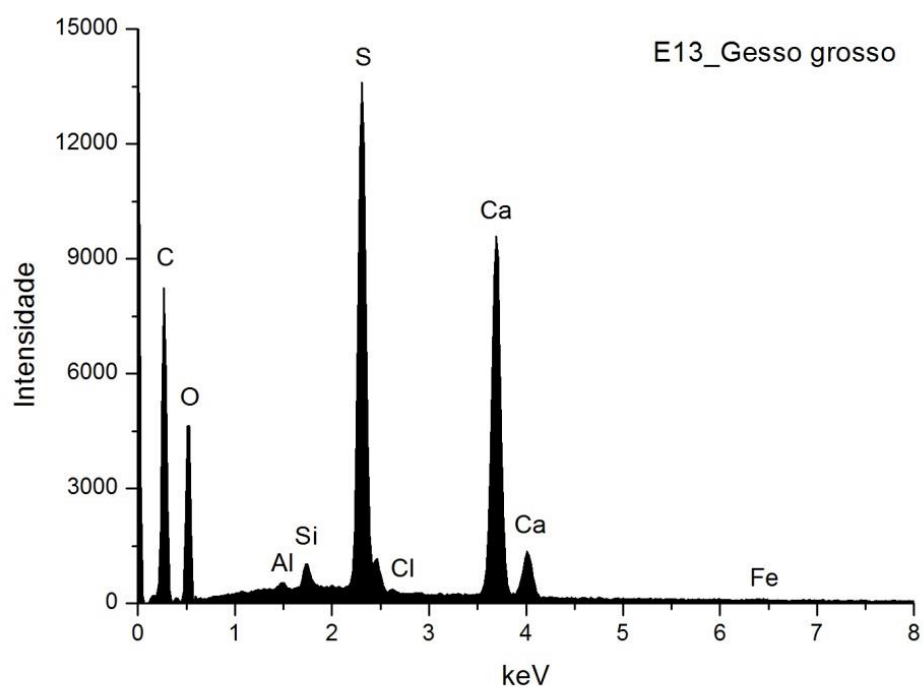
As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 20 a 25 μm.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – Camada de tinta branca (à base de branco de chumbo) aplicada sobre o ouro.

## E13\_EDS\_GESSO GROSSO



**Fig. A I. 7- Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.**

	Ca	S	Si	Al	Fe	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	18,35	11,44	0,40	0,05	0,22	0,37	
<b>Wt norm 100%</b>	14,83	9,25	0,32	0,04	0,17	0,03	
<b>At norm 100%</b>	5,79	4,51	0,18	0,02	0,05	0,01	1,28

**Tabela A I. 1 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.



## E13\_ EDS\_GESSO FINO

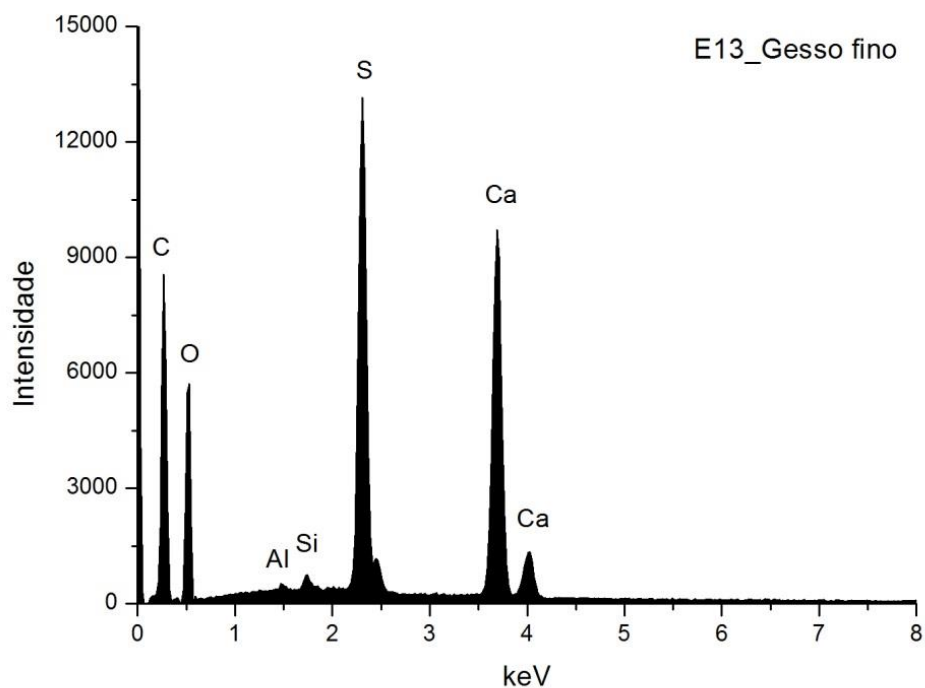


Fig. A I. 8 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,16	13,10	0,38	0,17	
<b>Wt norm 100%</b>	12,85	9,80	0,28	0,13	
<b>At norm 100%</b>	4,99	4,76	0,16	0,07	1,05

Tabela A I. 2 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere apenas a presença de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## E13\_EDS\_BOLO

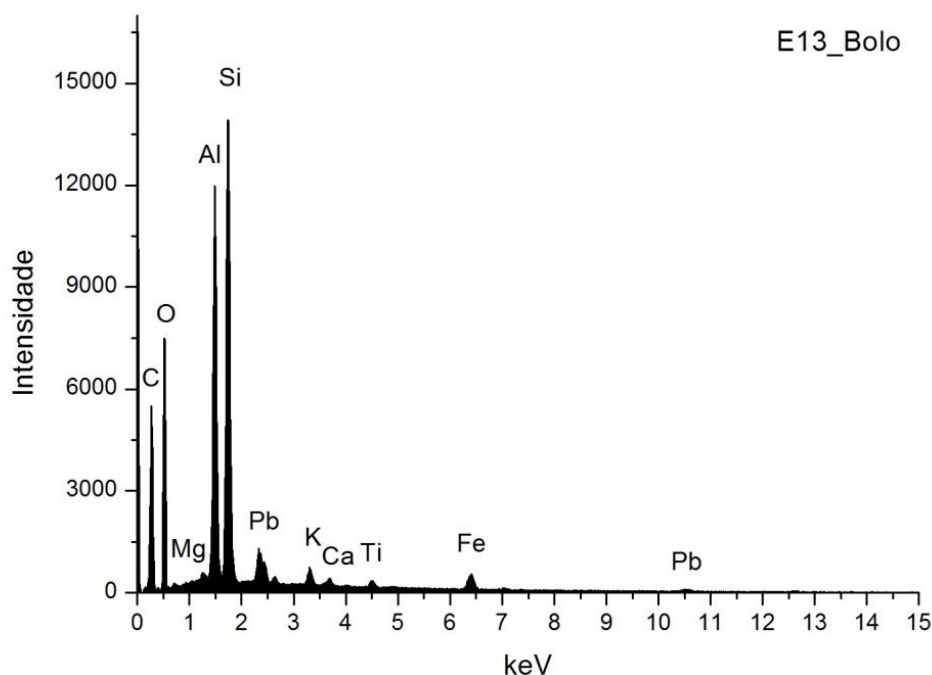


Fig. A I. 9 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Pb	Fe	Mg	K	Ca	Ti	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	13,30	11,78	6,45	2,48	0,38	0,74	0,36	0,57	
<b>Wt norm 100%</b>	13,20	11,68	6,4	2,46	0,38	0,73	0,35	0,56	
<b>At norm 100%</b>	8,21	7,56	0,54	0,77	0,27	0,33	0,15	0,21	0,92

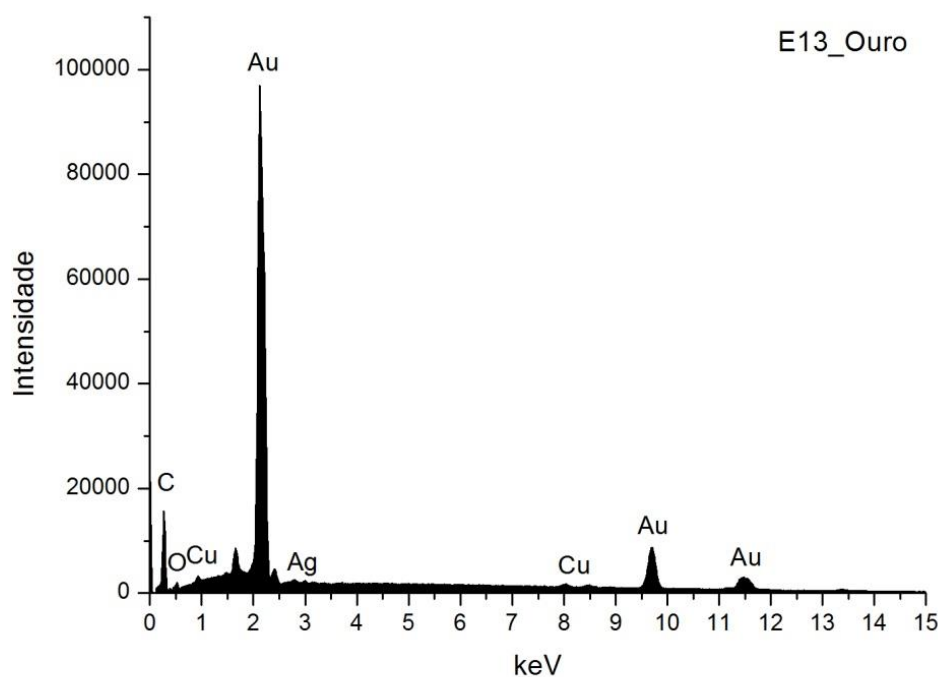
Tabela A I. 3 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atómica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca poderá estar também associado à presença de carbonatos.

A deteção de Pb deve-se provavelmente a uma contaminação da camada de tinta aplicada sobre o ouro (que contém pigmento à base de chumbo) durante o polimento do corte estratigráfico.

## E13\_ EDS\_OURO



**Fig. A I. 10 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	97,7	0,9	1,4	23,44

**Tabela A I. 4 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois pontos diferentes da mesma camada.

A proporção de Au, Ag e Cu foi reduzida a 100%.

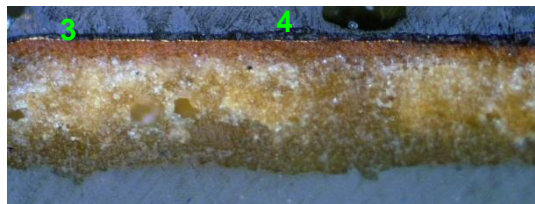
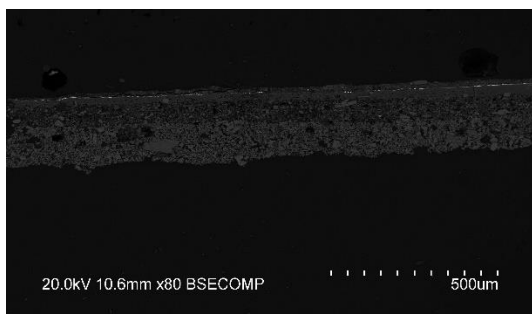
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem, semelhante à analisada na amostra E14 recolhida do mesmo cadeiral.

## E14\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



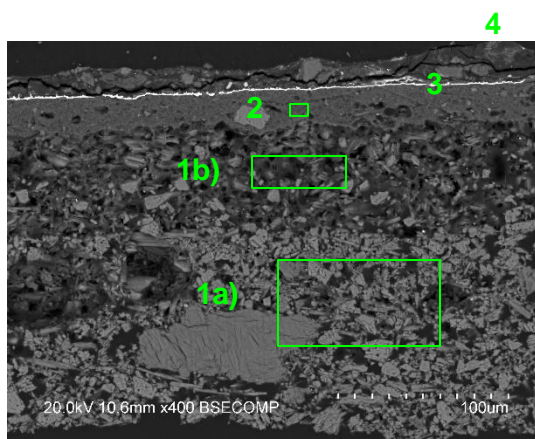
**Fig. A I. 11 - PLM - imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, com áreas acastanhadas e alguns pontos pretos. Granulometria heterogênea.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja, com alguns pontos pretos e aparência homogênea;



**Fig. A I. 12 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.
- 4 – Camada de tinta castanha alicada sobre o ouro.



**Figs. A I. 13 e A I. 14 - SEM - BSE, ampliação de 80 x e 400 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

- 1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 90 a 100 µm.
- 1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 50 a 65 µm.

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 10 a 20 µm.

- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

- 4 – Camada de tinta castanha alicada sobre o ouro.



## E14\_ EDS\_GESSO GROSSO

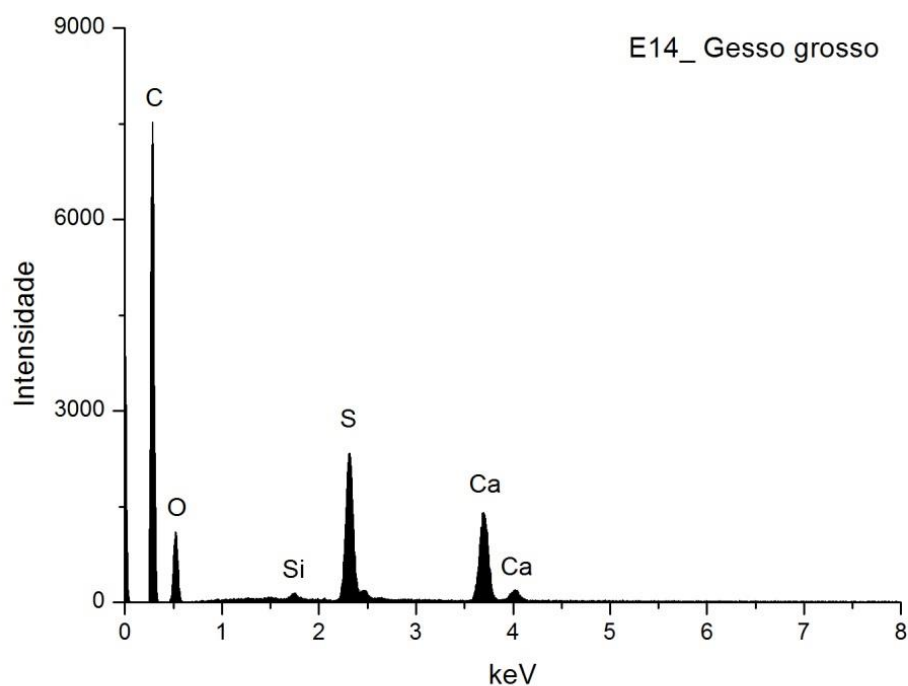


Fig. A I. 15 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,44	11,84	0,39	
<b>Wt norm 100%</b>	14,17	10,74	0,59	
<b>At norm 100%</b>	5,36	4,83	0,18	1,11

**Tabela A I. 5 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A presença de Si sugere a existência de impurezas constituídas por silicatos como o quartzo.

## E14\_EDS\_GESSO FINO

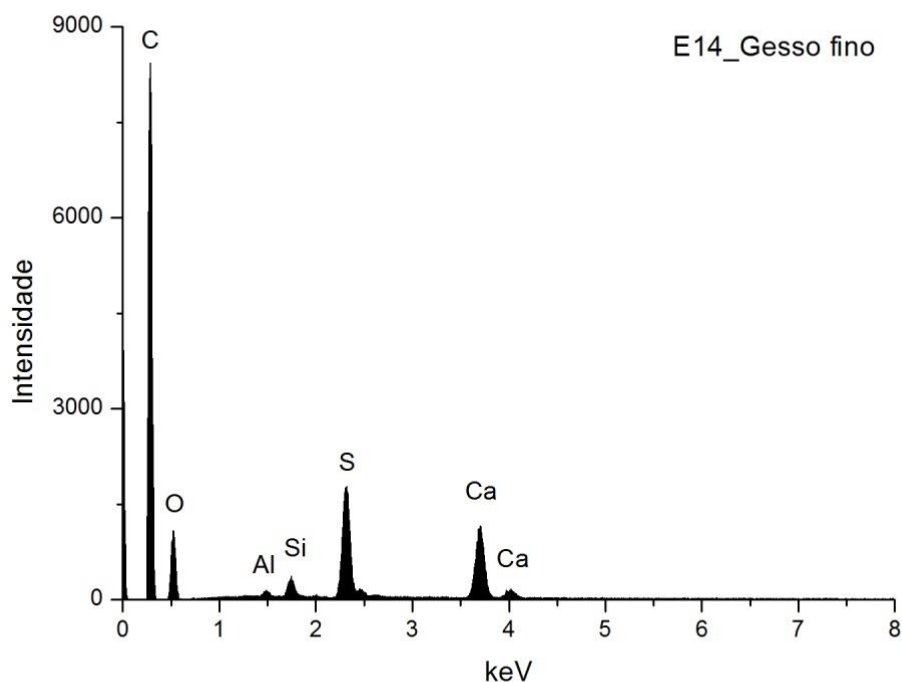


Fig. A I. 16 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

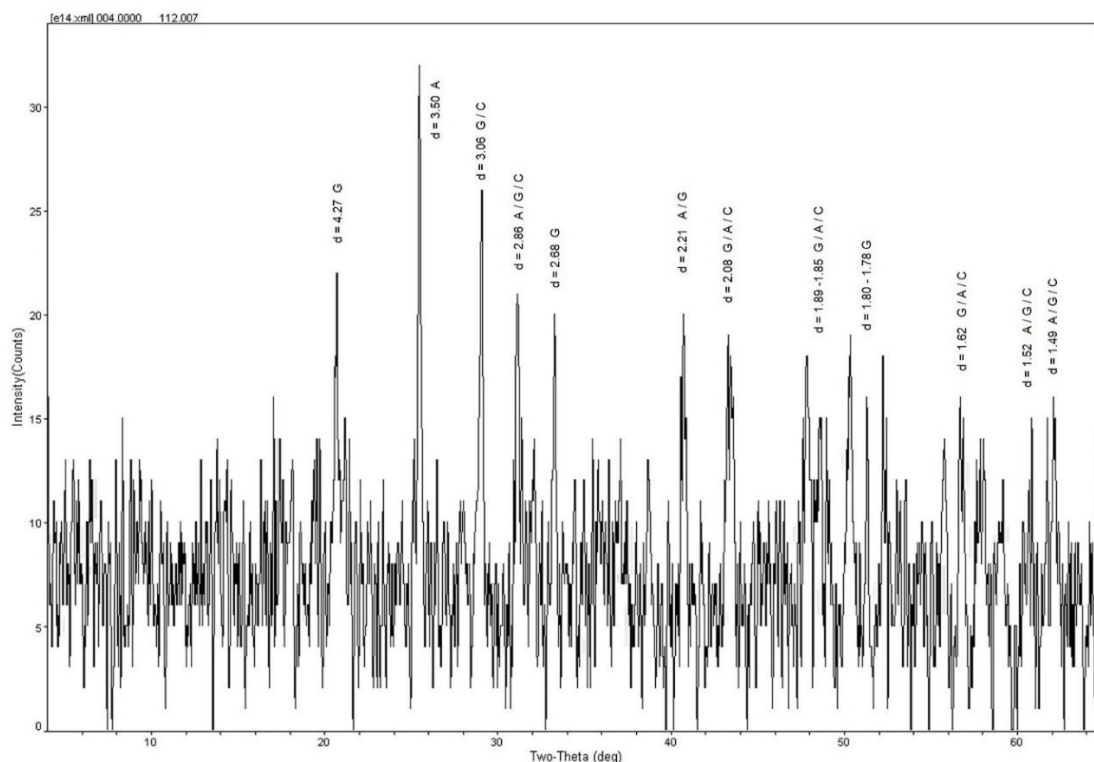
	Ca	S	Si	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,09	11,41	1,02	
<b>Wt norm 100%</b>	11,90	8,44	0,76	
<b>At norm 100%</b>	4,43	3,93	0,40	1,13

Tabela A I. 6 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A presença de Si sugere a existência de impurezas constituídas por silicatos como o quartzo.

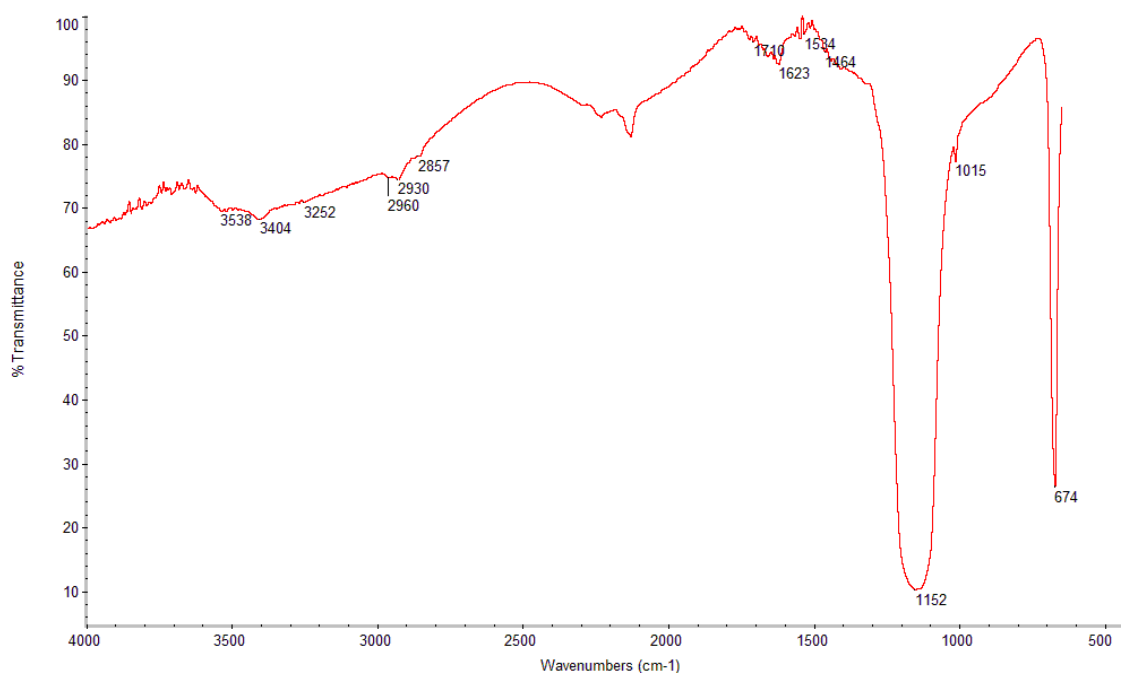
## E14\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 17 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que aponta para a aplicação da dupla estrutura de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e de gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## E14\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 18 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação assinalada na camada 1 da imagem de PLM.**

Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas

Sulfato de cálcio:

3538, 3404  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1623  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

1152  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

674  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

Material proteico (cola animal):

2930  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.

$\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  (ombro da banda a 1623  $\text{cm}^{-1}$ ) – amida I (elongação C=O)

1534  $\text{cm}^{-1}$  – amida II (elongação C-N + deformação N-H)

Comentários

As bandas atribuídas à presença de cola têm muito fraca intensidade, pelo que não é inequívoca a sua identificação.

## E14\_EDS\_BOLO

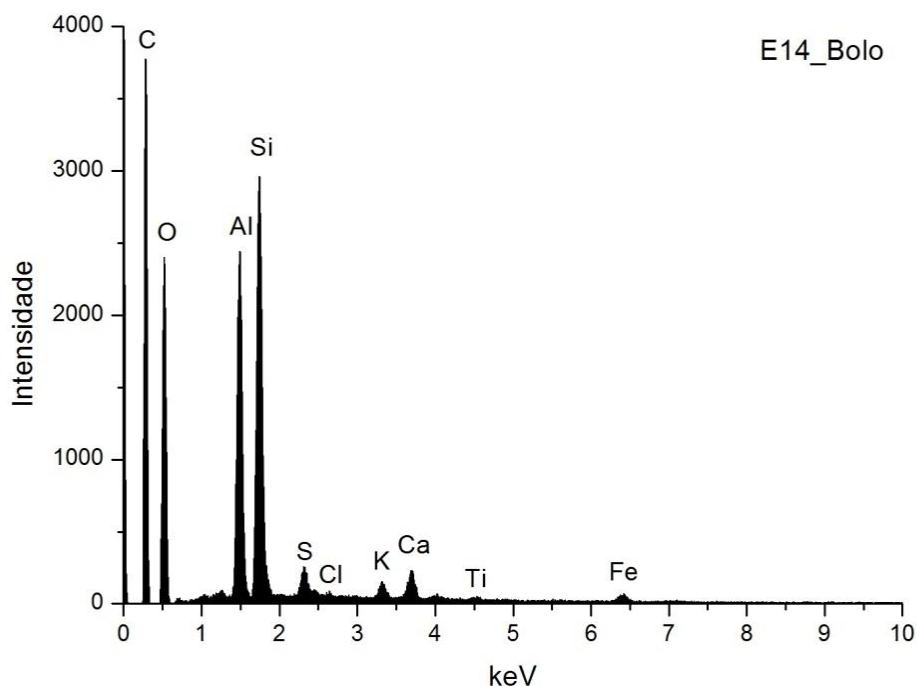


Fig. A I. 19 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	K	Ca	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	11,70	9,63	2,15	0,78	1,10	0,29	0,42	0,20	
<b>Wt norm 100%</b>	12,25	10,08	2,25	0,82	1,15	0,31	0,44	0,21	
<b>At norm 100%</b>	6,87	5,89	0,64	0,33	0,45	0,10	0,22	0,10	0,86

Tabela A I. 6 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

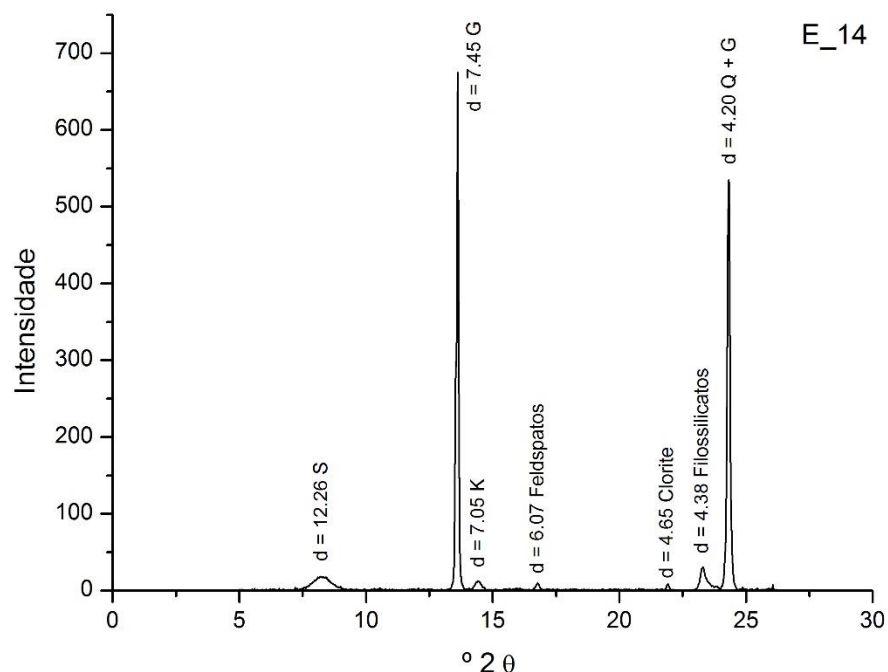


Fig. A I. 20 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ESMECTITE	CLORITE
	43	42	15

Tabela A I. 6 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), esmectite (S) e clorite. Não foi detetada ilite, pelo que o teor de potássio deverá estar relacionado sobretudo com a presença de feldspato potássico, associado aos minerais argilosos na composição do bolo. Também associado à composição do bolo identifica-se quartzo (Q). O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E14\_FTIR\_BOLO

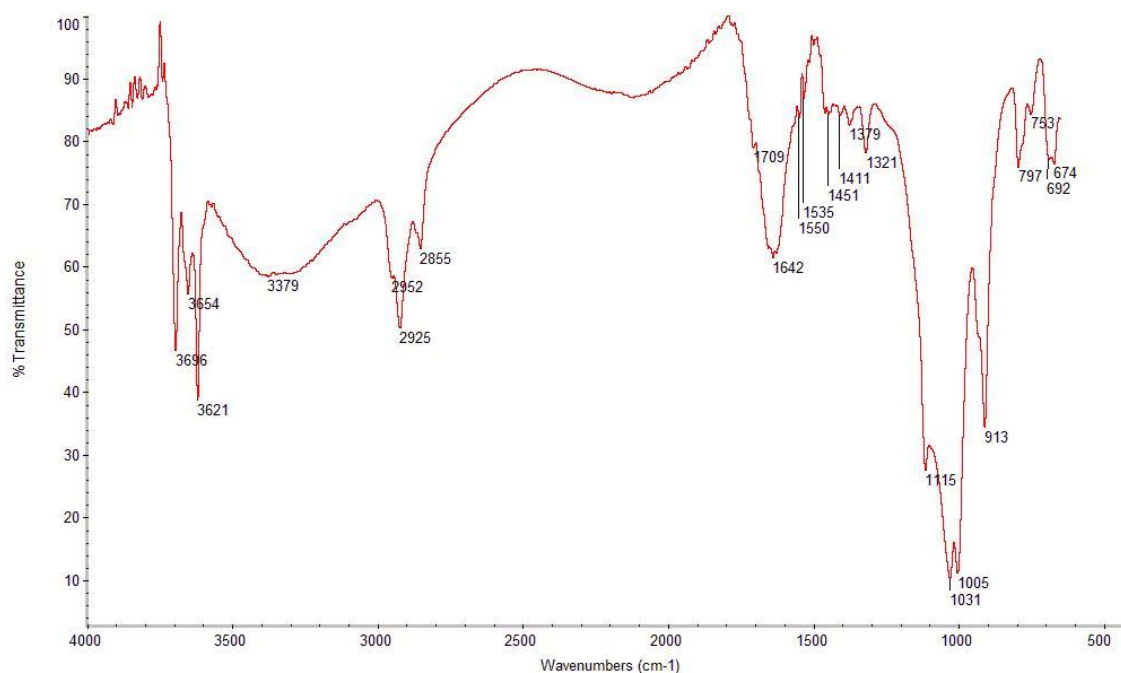


Fig. A I. 21 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.

### Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3696, 3654, 3621  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H.
- 1115, 1031  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si.
- 1005  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al.
- 913  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH.
- 794, 692  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O.
- 753  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al.

#### Cola animal:

- 3379  $\text{cm}^{-1}$  – elongação N-H.
- $\sim 3080 \text{ cm}^{-1}$  – sobretom da banda a 1550  $\text{cm}^{-1}$ .
- 1642  $\text{cm}^{-1}$  – amida I.
- 1550  $\text{cm}^{-1}$  – amida II.
- 1451  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H.

#### Óleo:

- 2925, 2855  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$ .
- 1709  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O.
- 1451, 1379  $\text{cm}^{-1}$  – deformações C-H.

#### Oxalatos:

- 1642 e 1321  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-O (assimétrica e simétrica, respetivamente) em grupos  $\text{COO}^-$ .

**Comentários:** Tal como esperado numa amostra de ouro brunido, detetou-se de cola animal. A presença de óleo poderá estar relacionada com uma intervenção posterior à execução original.

## E14\_ EDS\_OURO

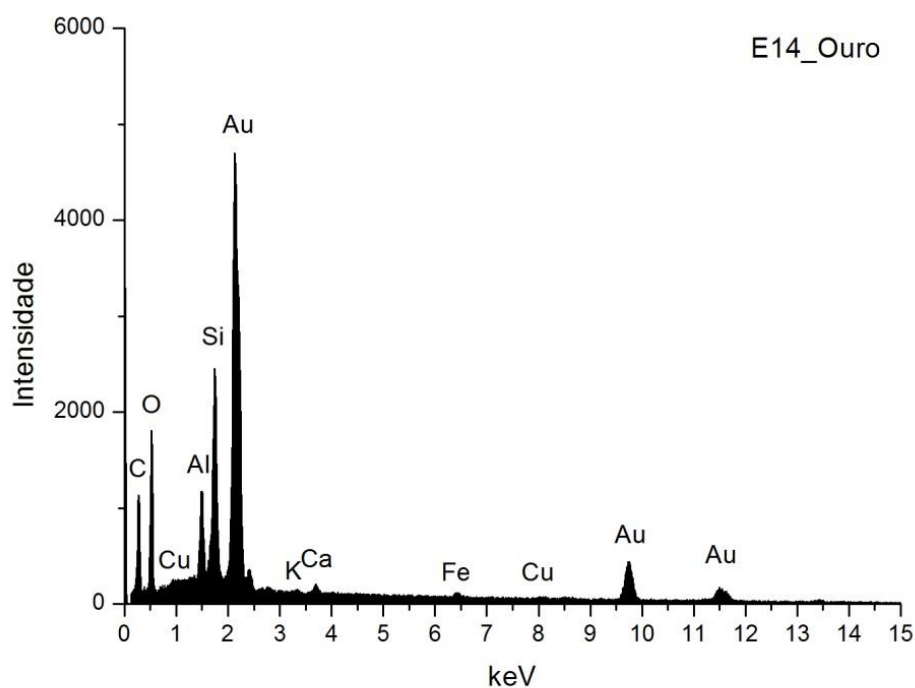


Fig. A I. 22 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	97,4	1,5	1,1	23,37

Tabela A I. 7 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

A proporção de Au, Ag e Cu foi reduzida a 100%.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem, semelhante à analisada na amostra E13 recolhida do mesmo cadeiral.



## PORTO

### IGREJA DO CONVENTO DE SANTA CLARA RETÁBULO LATERAL DE NOSSA SENHORA DO CARMO E ALMAS

INÍCIO DO SÉCULO XVIII ?

(Alves 1989, 771)



Fig. A I. 23

Retábulo em talha dourada e policromada, com fingido de marmoreados, de tramo e corpo únicos, com painel central em arco ladeado por duas colunas ao estilo churrigueresco, assentes em plintos misulados com atlantes e remate em capitel coríntio. Entablamento interrompido para colocação de painel figurativo em relevo representando o Purgatório e remate em arco de volta perfeita com moldura polilobada, ladeada por dois anjos assentes sobre capitel de colunas do corpo inferior.

Na base, assente sobre banquetas, cartela barroca de grandes dimensões com representação de brasão da Ordem do Carmo, de gramática fitomórfica e ladeada por anjos. Pilastras adossadas, com quartelão e painel relevado, limitam a largura total do retábulo e definem a altura de arco, com ático em alfiz com sanefa reta. Mesa de altar paralelepípedica, com fontal de altar com sanefa (ou frontaleira), três painéis de brocado separados por dois sebastos e duas tabelas com decoração em baixo relevo.

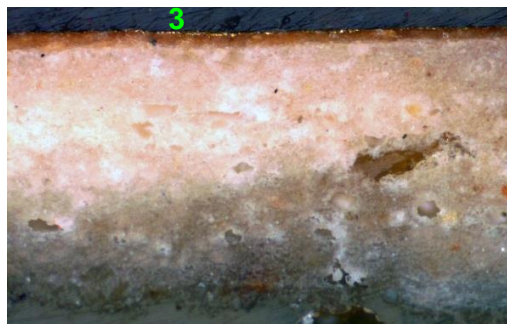
Medidas gerais máximas:  
7,50 m x 3,50 m

### E34\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



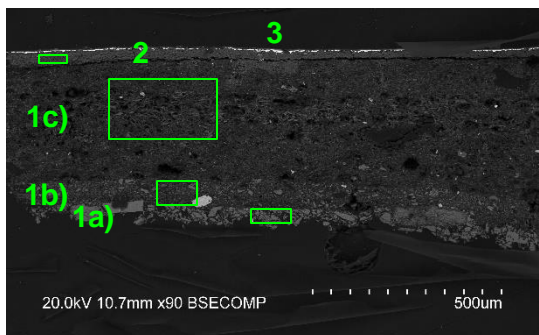
**Fig. A I. 24- PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca. São visíveis poros e granulometria heterogênea.  
2 – Camada de bolo de cor laranja com partículas brancas.



**Fig. A I. 25 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Fig. A I. 26 - SEM - BSE, ampliação de 90 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre duas camadas de gesso grosso e uma camada de gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 20 a 100  $\mu\text{m}$ .

1b) – Camada semelhante à anterior mas com partículas de tamanho mais reduzido. Espessura de 50 a 75  $\mu\text{m}$ .

1c) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 300 a 390  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em todas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada argilosa de aspeto grosseiro. Aparenta resultar de uma mistura homogênea de bolo e gesso fino. Espessura de 25 a 40  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E34\_EDS\_GESSO GROSSO

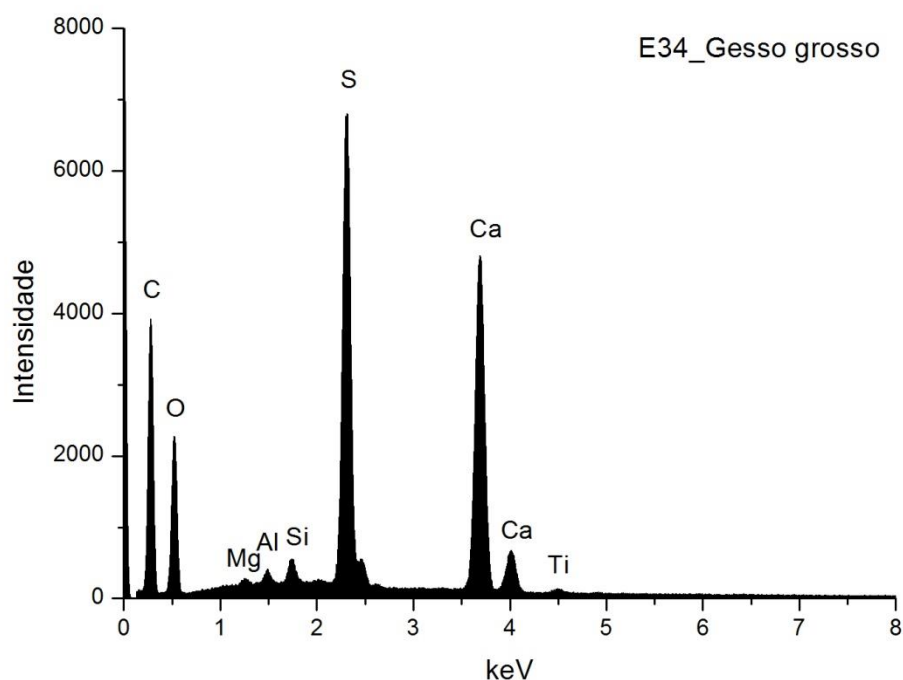


Fig. A I. 27 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Ti	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,05	12,08	0,45	0,27	0,27	0,15	
<b>Wt norm 100%</b>	13,57	10,21	0,38	0,23	0,23	0,13	
<b>At norm 100%</b>	5,37	5,05	0,22	0,13	0,08	0,09	1,06

Tabela A I. 7 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato. Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de anatase e silicatos.

### E34\_ EDS\_GESSO FINO

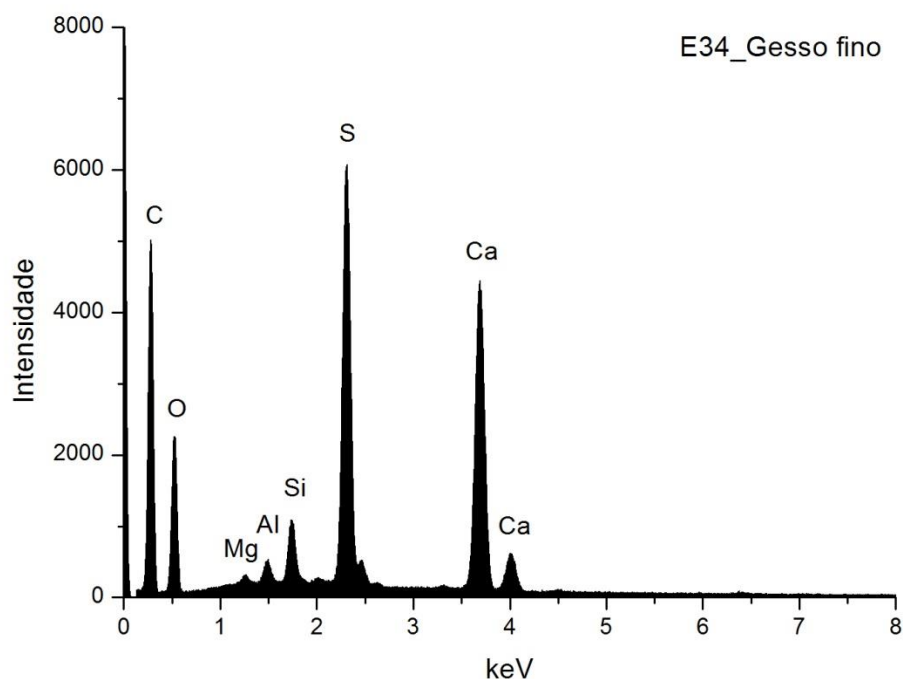


Fig. A I. 28 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1c) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,32	10,57	1,21	0,52	0,25	
<b>Wt norm 100%</b>	12,03	8,30	0,95	0,41	0,2	
<b>At norm 100%</b>	4,60	3,97	0,52	0,23	0,12	1,16

Tabela A I. 8 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atómica de Ca e S sugere que, além de se encontrar na forma de sulfato, o Ca poderá estar presente na estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## E34\_ EDS\_PARTICULA DE SULFATO DE ESTRONCIO NO GESSO GROSSO

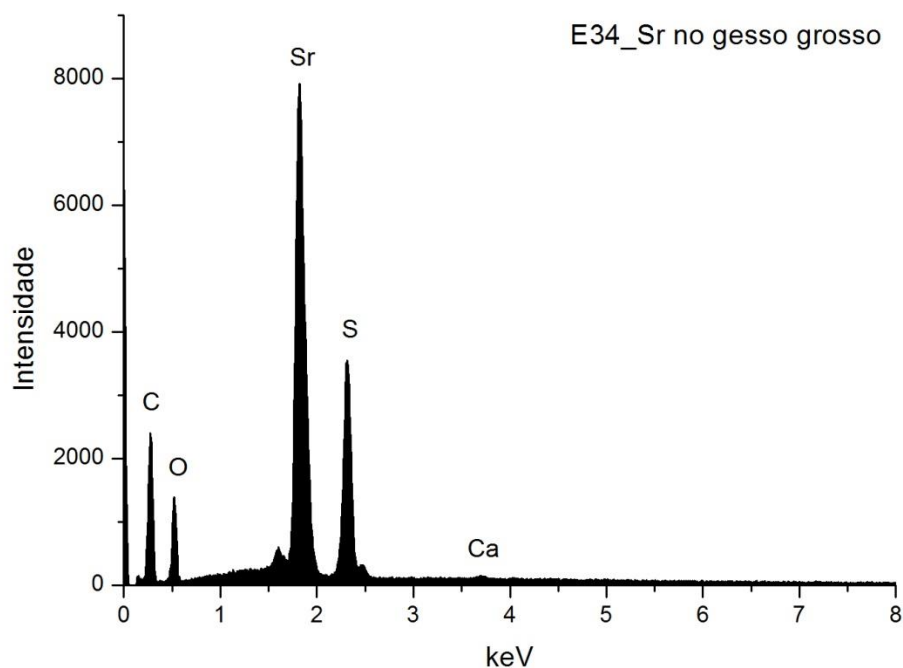


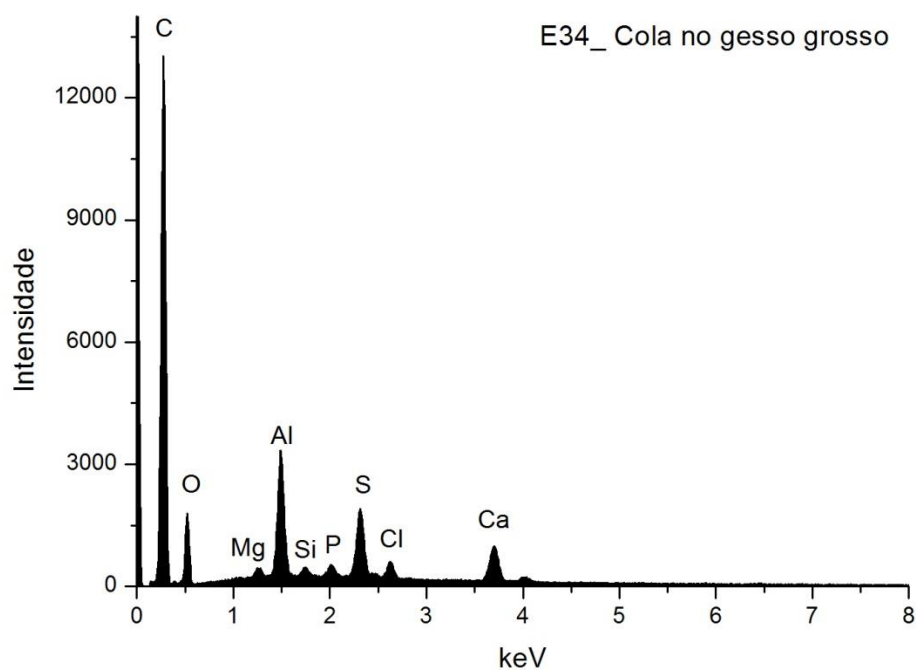
Fig. A I. 29- Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de gesso grosso.

	Sr	S	Ca	At norm 100% Sr/S
<b>Wt %</b>	36,81	11,48	0,26	
<b>Wt norm 100%</b>	27,26	8,50	0,19	
<b>At norm 100%</b>	5,60	4,77	0,09	1,17

Tabela A I. 9 - Tabela com os resultados da quantificação.

Evidencia-se presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das camadas de preparação analisadas.

# **E34\_ EDS\_ACUMULAÇÃO DE COLA NO GESSO GROSSO**



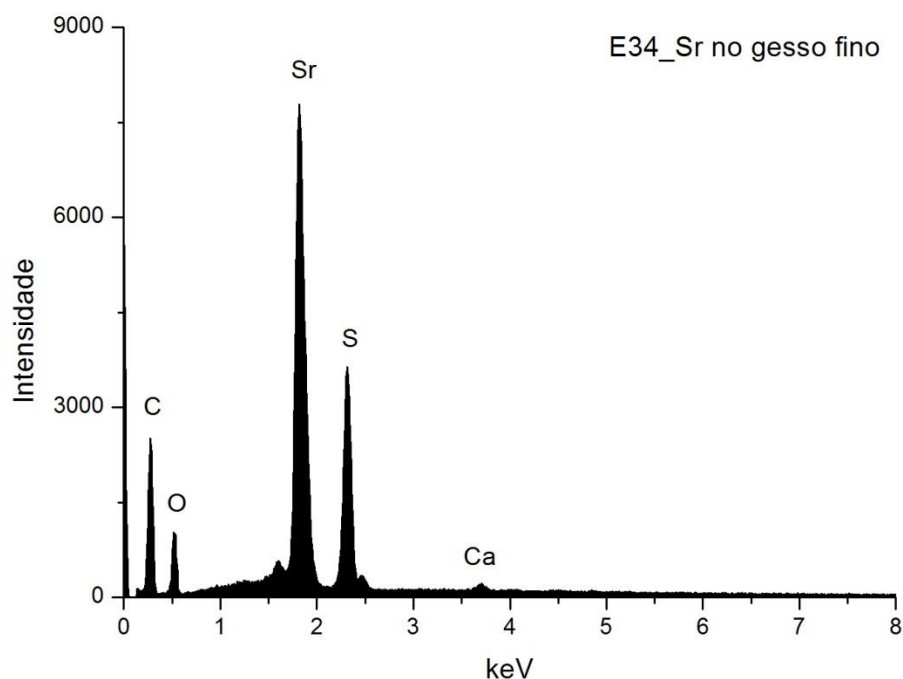
**Fig. A I. 30 - Espectro de EDS recolhido de cola acumulada num poro da camada de gesso grosso.**

Wt norm 100%	Al	S	Ca	Cl	P	Mg	Si
	20,47	2,28	2,14	0,62	0,41	0,31	0,24

**Tabela A I. 10 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Assinala-se a concentração elevada de Al, o que poderá sugerir a utilização de cola de pelica, isto é, cola de pele curtida com alúmen.

# **E34\_EDS\_ PARTICULA DE SULFATO DE ESTRONCIO NO GESSO FINO**



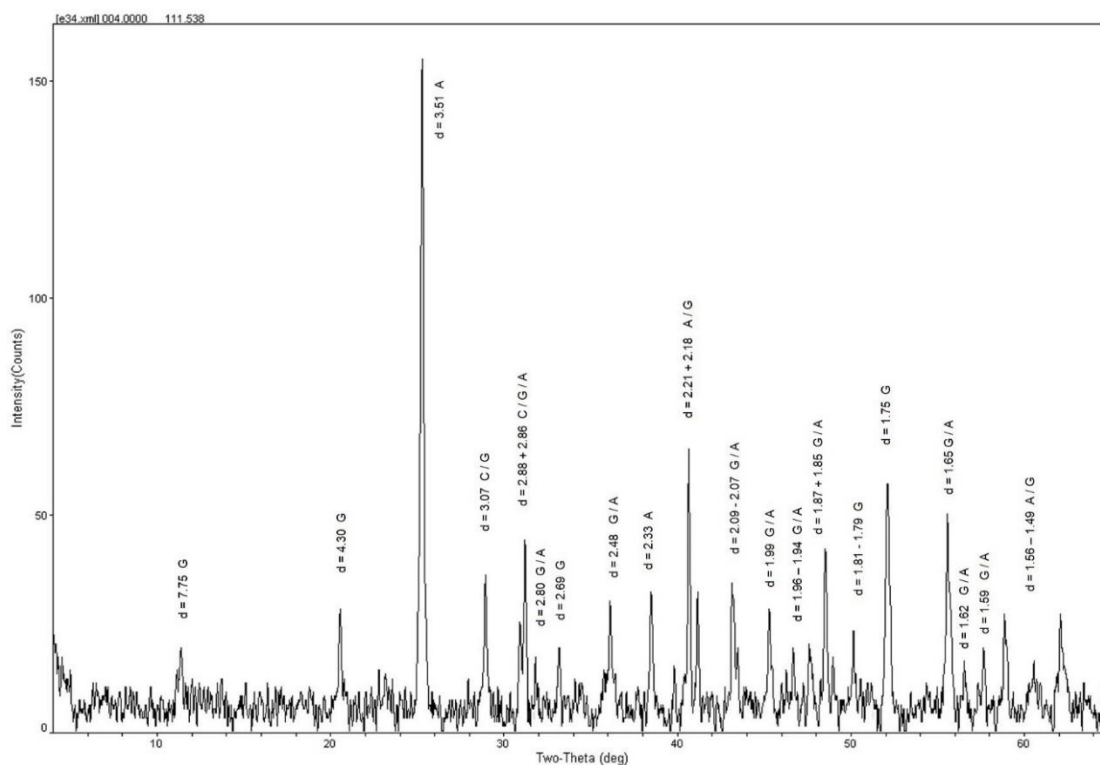
**Fig. A I. 31 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de gesso fino.**

	Sr	S	Ca	At norm 100% Sr/S
<b>Wt %</b>	33,88	10,92	0,49	
<b>Wt norm 100%</b>	26,95	8,68	0,39	
<b>At norm 100%</b>	5,47	4,82	0,17	1,14

**Tabela A I. 11 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Evidencia-se a presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das camadas de preparação analisadas.

## E34\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 32 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que aponta para a aplicação da dupla estrutura de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e de gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.



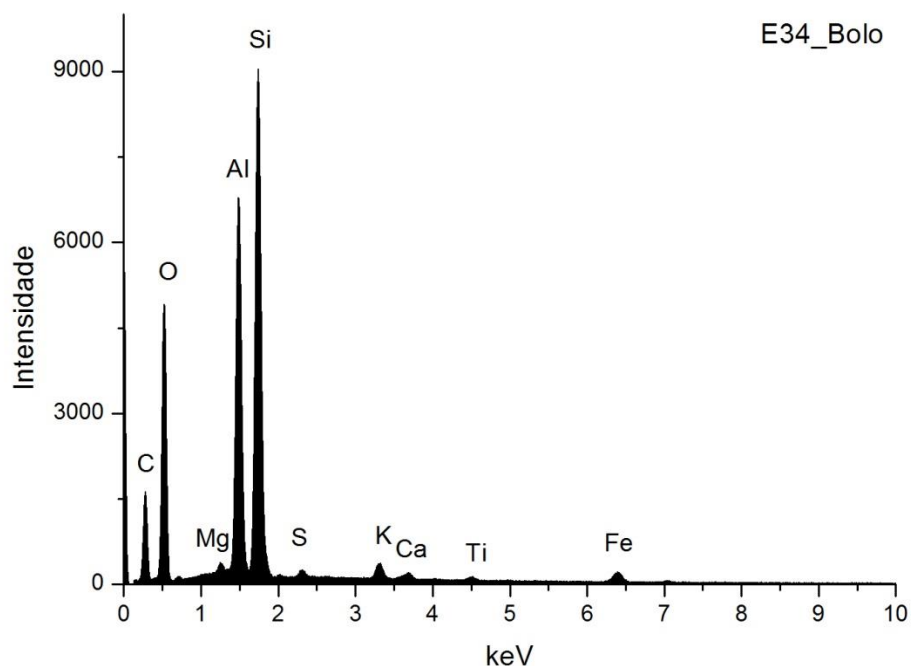


Fig. A I. 33 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	14,71	11,45	1,86	0,3	0,98	0,39	0,30	0,24	
<b>Wt norm 100%</b>	16,86	13,11	2,13	0,35	1,13	0,45	0,35	0,27	
<b>At norm 100%</b>	10,31	8,35	0,66	0,25	0,49	0,19	0,12	0,14	0,81

Tabela A I. 12 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E34\_EDS\_OURO

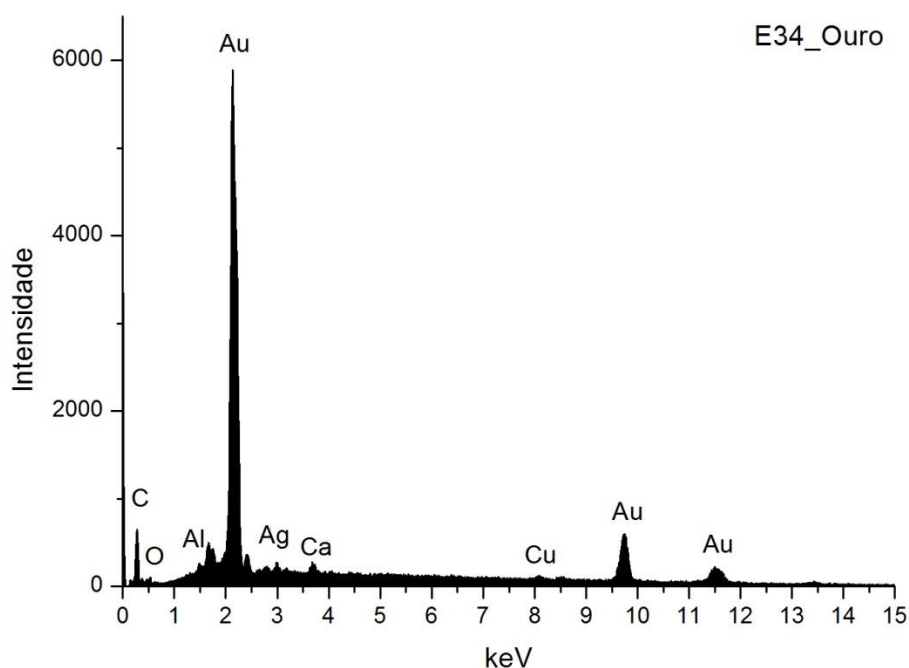


Fig. A I. 34 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	92,3	6,1	1,5	22,16

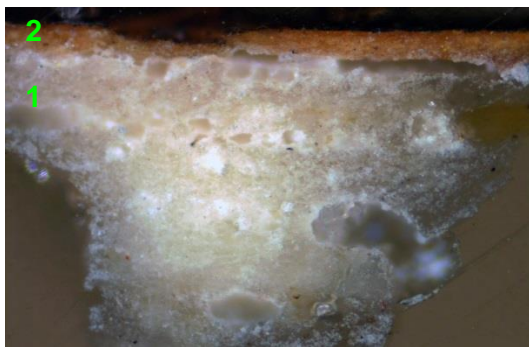
Tabela A I. 13 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

A proporção de Au, Ag e Cu foi reduzida a 100%.

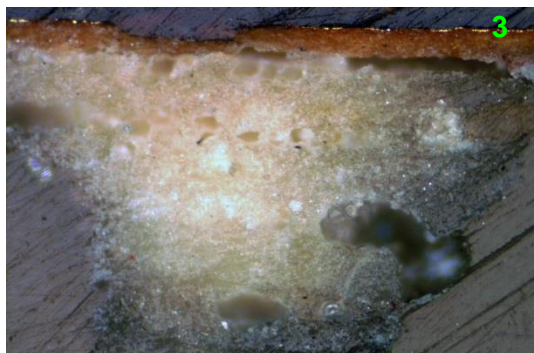
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem, semelhante à analisada na amostra E35 recolhida da mesma obra.

### E35\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



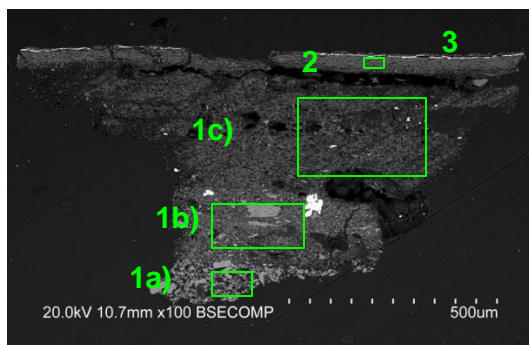
**Fig. A I. 35 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca. São visíveis poros e granulometria heterogênea  
2 – Camada de bolo de cor laranja com partículas brancas.



**Fig. A I. 36 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Fig. A I. 37 - SEM - BSE, ampliação de 100 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre duas camadas de gesso grosso e uma camada de gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 20 a 100  $\mu\text{m}$ .

1b) – Camada semelhante à anterior mas com partículas em geral de tamanho mais reduzido. Espessura de 150 a 180  $\mu\text{m}$ .

1c) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 60 a 280  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes, dispersas nas três camadas, são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – O bolo é constituído por uma camada que aparenta resultar de uma mistura homogênea de bolo e gesso fino. Espessura de 30 a 50  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

### E35\_EDS\_GESSO GROSSO

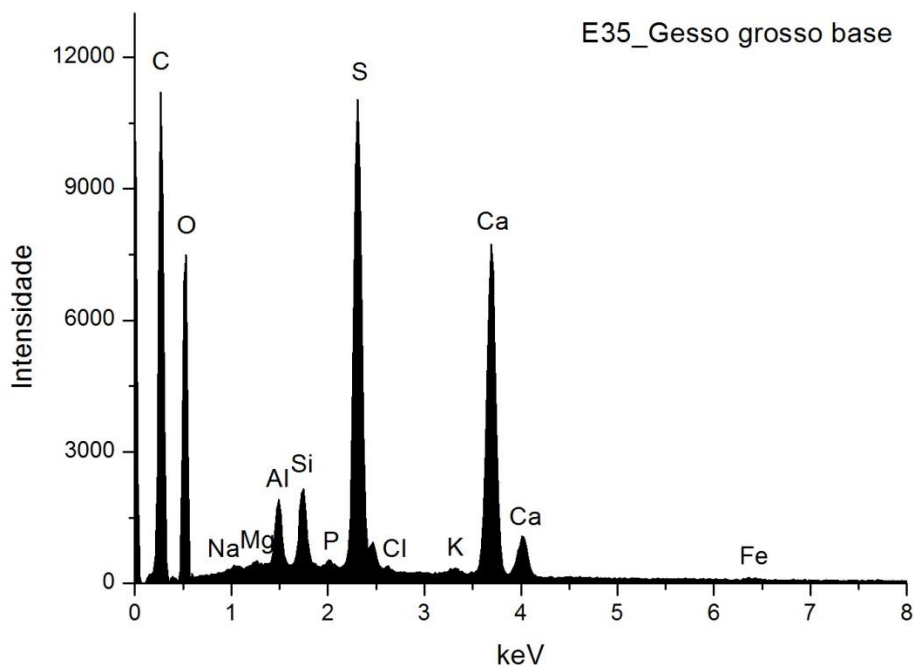


Fig. A I. 38 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	Na	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,45	11,01	1,54	1,65	0,38	0,24	0,25	0,16	0,52	0,37	
<b>Wt norm 100%</b>	10,24	7,30	1,02	1,09	0,25	0,16	0,17	0,10	0,34	0,25	
<b>At norm 100%</b>	3,93	3,50	0,56	0,62	0,16	0,08	0,05	0,04	0,23	0,10	1,12

Tabela A I. 14 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

Nesta amostra a concentração de Al é superior à concentração de Si, o que pode evidenciar o uso de cola de pele curtida com alúmen como aglutinante.

## E35\_ EDS\_GESSO FINO

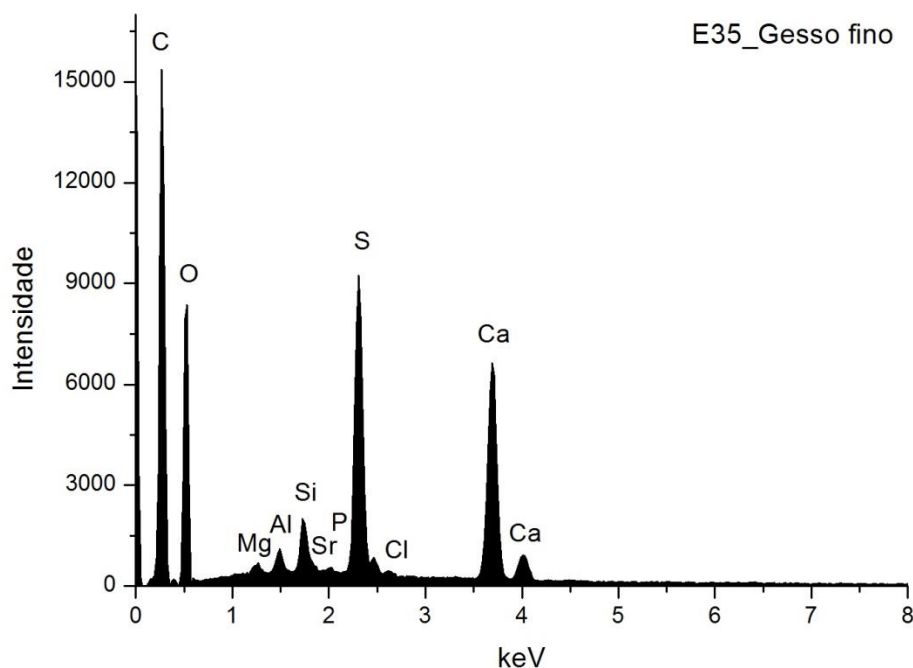


Fig. A I. 39 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1c) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	11,20	7,63	0,47	0,98	0,58	0,40	0,16	0,18	
<b>Wt norm 100%</b>	7,38	5,02	0,31	0,65	0,38	0,26	0,11	0,12	
<b>At norm 100%</b>	2,67	2,28	0,05	0,33	0,21	0,16	0,05	0,05	1,18

Tabela A I. 15 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E35\_ EDS\_BOLO

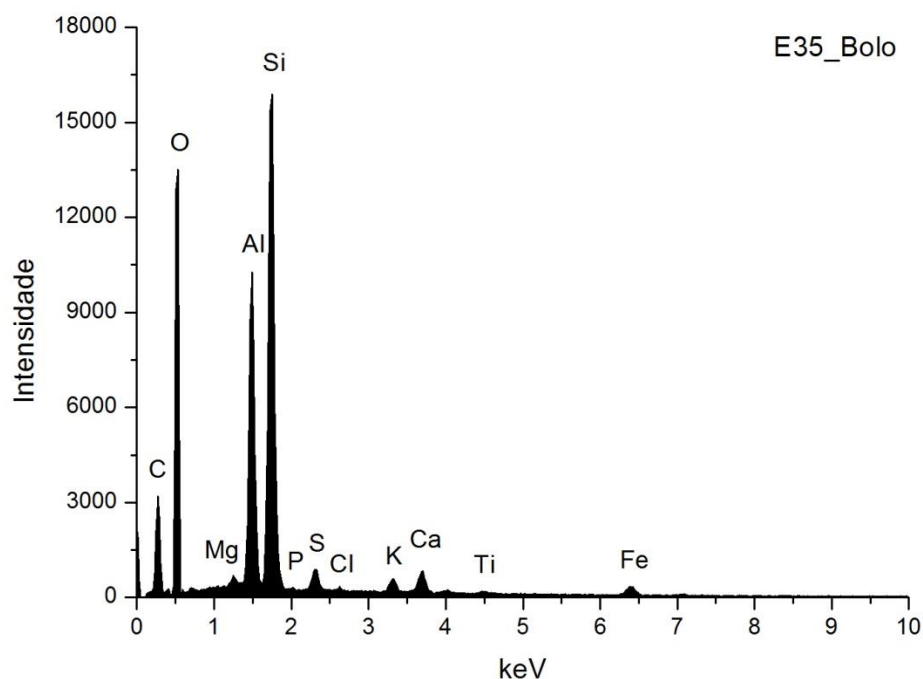


Fig. A I. 40 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl	P	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	16,69	11,63	1,52	0,83	0,83	1,64	0,31	0,97	0,12	0,07	
<b>Wt norm 100%</b>	14,20	9,90	1,29	0,71	0,71	1,40	0,26	0,83	0,10	0,06	
<b>At norm 100%</b>	8,54	6,19	0,39	0,49	0,31	0,59	0,09	0,44	0,05	0,03	0,73

Tabela A I. 16 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E35\_ EDS\_OURO

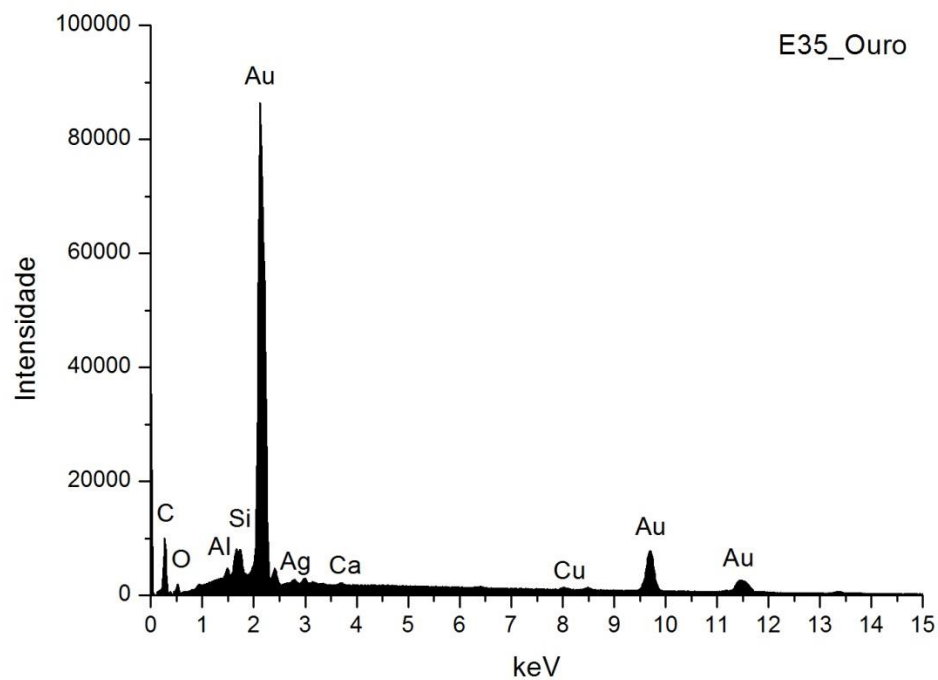


Fig. A I. 41 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	95,2	3,7	1,1	22,86

Tabela A I. 17 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## PORTO

### IGREJA DE SÃO JOÃO BATISTA (FOZ) RETÁBULO LATERAL DE NOSSA SENHORA DA GRAÇA

FINAL DO SÉCULO XVII / INÍCIO DO SÉCULO XVIII?

(Brandão 1984, 880-882)

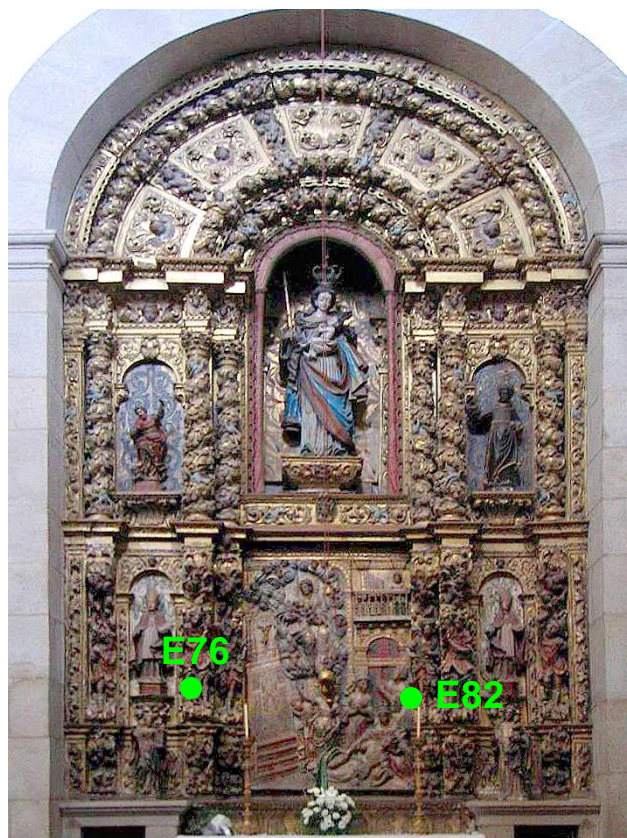


Fig. A I. 42

Retábulo em talha dourada e policromada, de planta reta, dois corpos e três tramos, definidos por seis pilastras com quartelões e atlantes no corpo inferior e seis colunas torsas de capitel coríntio e fuste decorado por pâmpanos, aves e anjos.

Seguindo estrutura e decoração barroca nacional, apresenta prolongamento além de entablamento interrompido em arco de três arquivoltas concêntricas de volta perfeita, decorado com cinco painéis em relevo, delimitados por quatro aduelas em mísula.

A estrutura retabular assenta em plintos misulados com atlantes que ladeiam painel de cartela e acantos.

O tramo central apresenta no corpo inferior painel figurativo em relevo, dourado e policromado, com narração do Nascimento de S. Bento e de Sta. Escolástica.

No corpo superior surge pequena tribuna em arco de volta perfeita com peanha galbada, inserida no camarim, para a colocação do orago, neste caso Nossa Senhora da Graça.

Os tramos laterais são definidos por quartelões e pilastras adossadas com mísula de acantos e remate em arco de volta perfeita com querubins, no corpo inferior, e cartela e enrolamentos de acantos no segundo corpo.



Apresenta banqueta de folhas de acanto assente sobre mesa de altar paralelepípedica com sanefa, sebastos e painel central em baixo relevo dourado, com representação de cruz, anjos e elementos fitomórficos distribuídos por toda a superfície.

O conjunto apresenta formas simples, assumindo um movimento natural conferido pela volumetria e plasticidade dos elementos vegetalistas e estruturais do retábulo e pela harmonia e serenidade das personagens representadas no painel escultórico, constituindo um dos mais belos exemplares do estilo barroco nacional existentes na cidade do Porto.

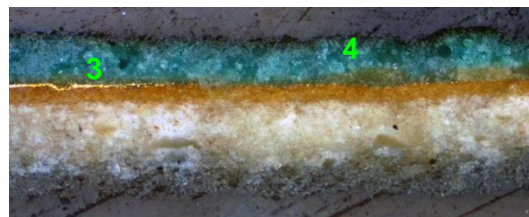
Medidas gerais máximas:  
7,70 m x 4,00 m.

## E76\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



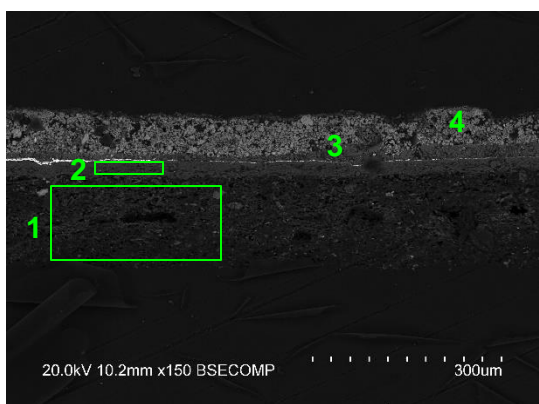
**Fig. A I. 43 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja e aparência homogênea.



**Fig. A I. 44 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.
- 4 – Camada de tinta azul aplicada sobre o ouro.



**Fig. A I. 45 - SEM - BSE, ampliação de 150 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma e reduzida dimensão das partículas sugere ter sido usado apenas sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 120 a 130  $\mu\text{m}$ . As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).
- 2 – Camada compacta, de aspeto, argiloso, estrutura tabular e partículas de reduzida dimensão. Apresenta, no entanto, granulometria ligeiramente heterogênea. Espessura de 20 a 30  $\mu\text{m}$ .
- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.
- 4 – Camada de tinta azul aplicada sobre o ouro.

## E76\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

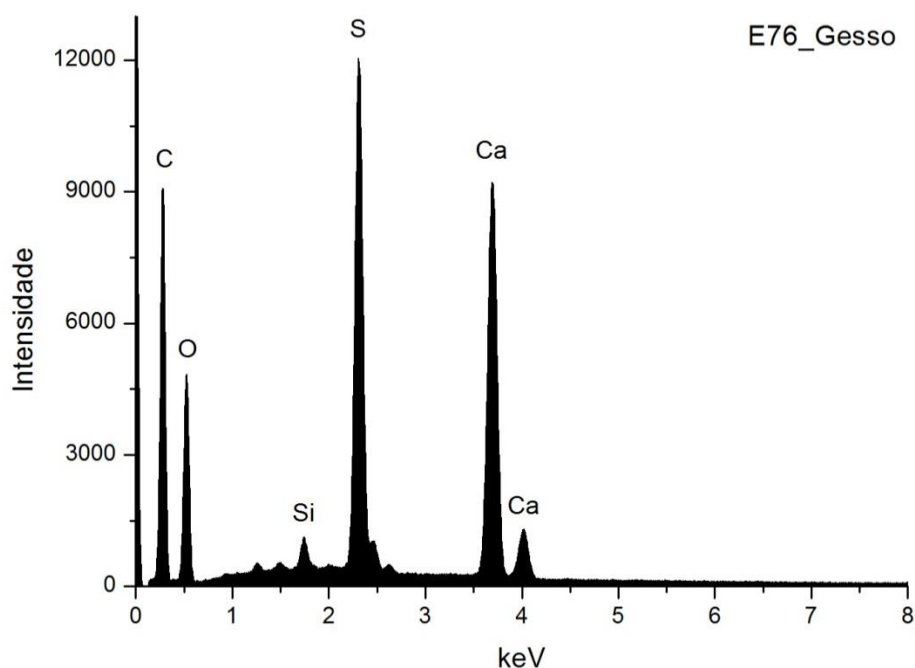


Fig. A I. 46 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

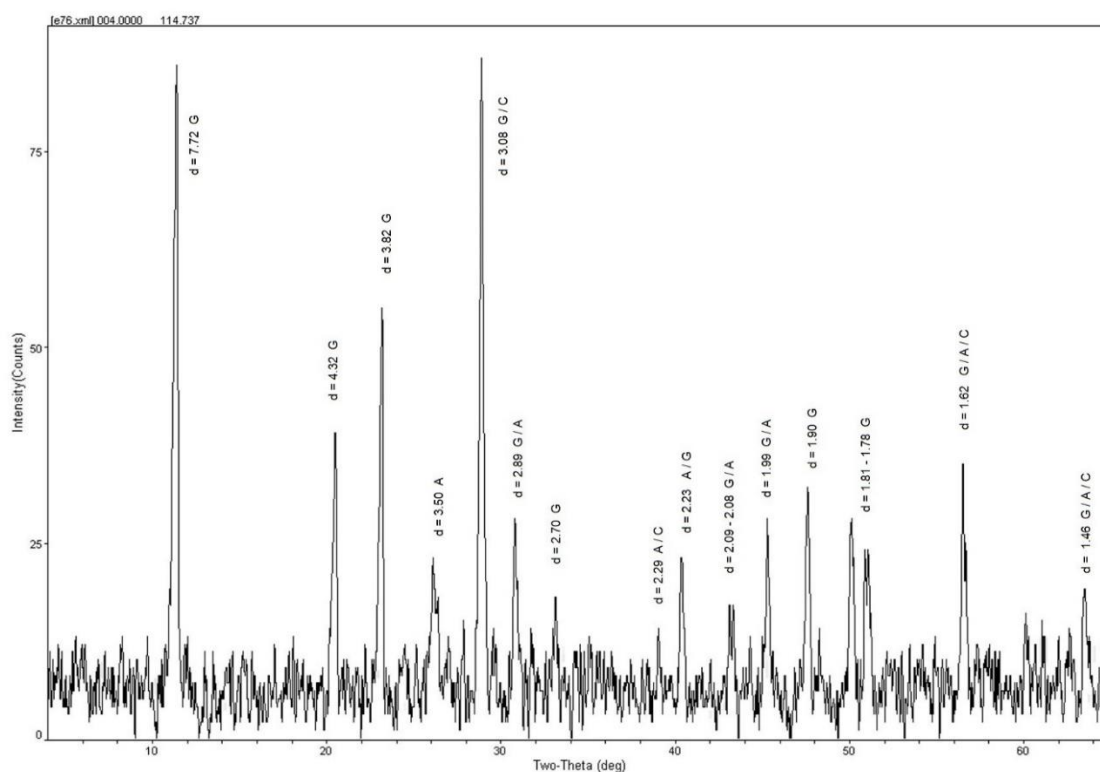
	Ca	S	Si	At norm 100% Ca/S
Wt %	15,17	10,02	0,40	
Wt norm 100%	13,04	8,61	0,34	
At norm 100%	5,05	4,17	0,19	1,21

Tabela A I. 18 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

A deteção de Si sugere a presença de silicatos, nomeadamente de quartzo.

## E76\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 47 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## E76\_ EDS\_BOLO

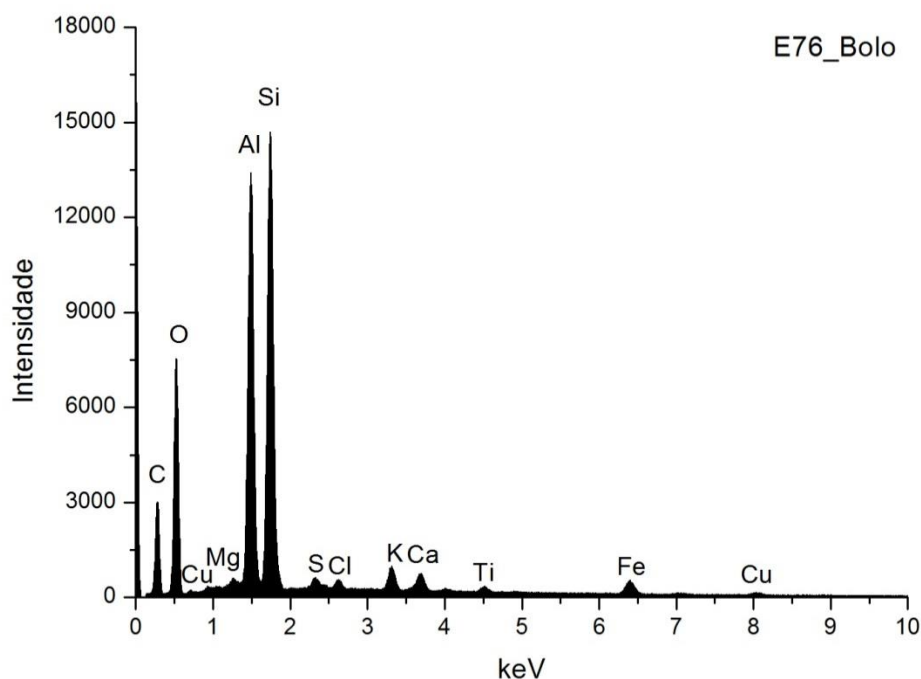


Fig. A I. 48 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	12,30	11,59	1,69	0,25	1,04	0,96	0,39	0,37	0,34	
<b>Wt norm 100%</b>	13,65	12,86	1,88	0,27	1,16	1,07	0,43	0,41	0,38	
<b>At norm 100%</b>	8,22	8,06	0,57	0,19	0,50	0,45	0,15	0,22	0,18	0,98

Tabela A I. 19 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E76\_ EDS\_OURO

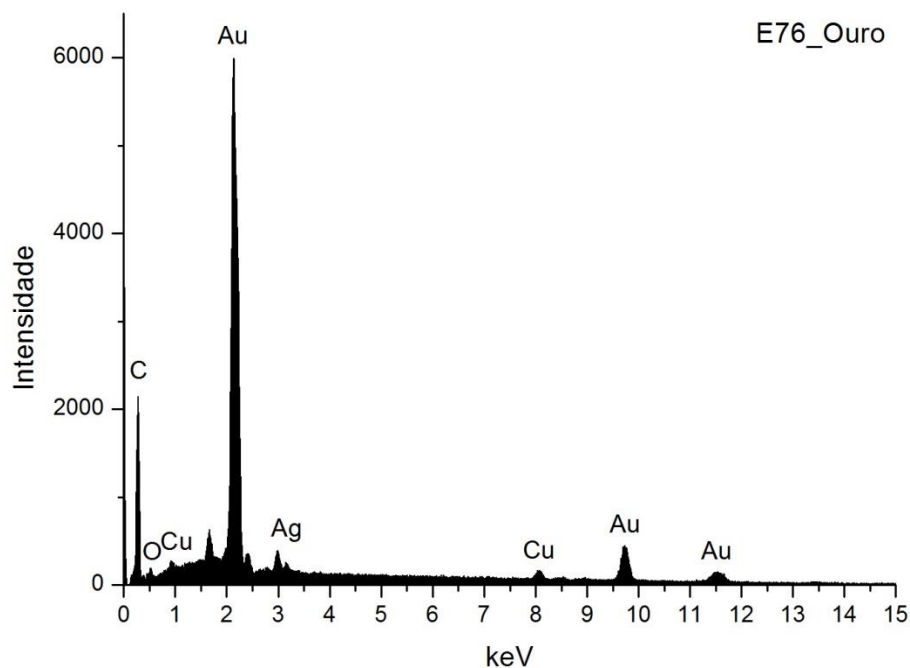


Fig. A I. 49 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

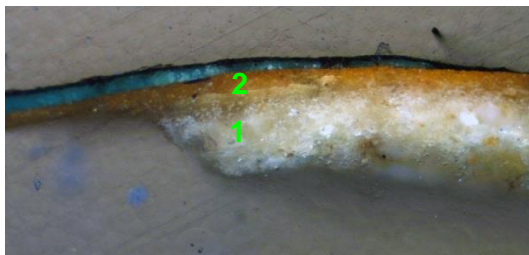
Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	91,7	4,4	3,9	22,02

Tabela A I. 20 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E82\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



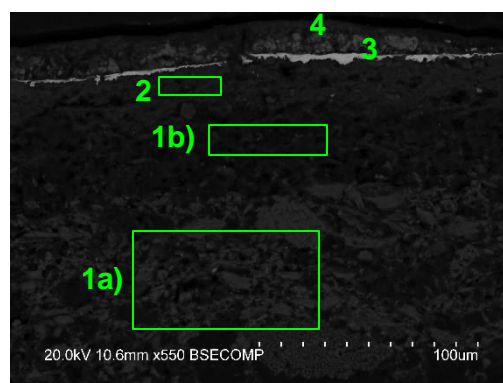
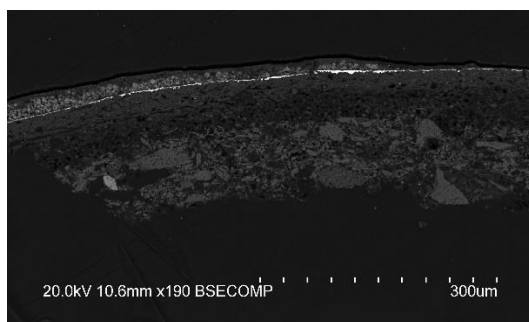
**Fig. A I. 50 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas acastanhadas.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 51 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.
- 4 – Camada de tinta azul aplicada sobre o ouro.



**Figs. A I. 52 e A I. 53 - SEM - BSE, ampliação de 190 x e 550 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 80 a 90 µm.

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 30 a 50 µm.

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto, argiloso, constituída por partículas de reduzida dimensão mas de granulometria heterogênea. Detetam-se poros. Espessura de 20 a 40 µm.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – Camada de tinta azul aplicada sobre o ouro.

## E82\_EDS\_GESSO GROSSO

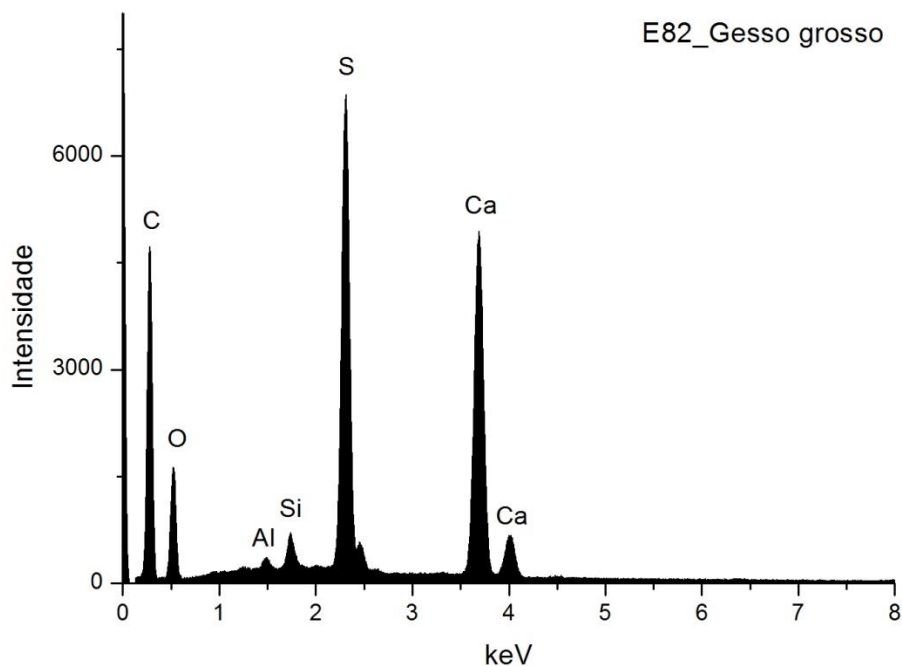


Fig. A I. 54 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,86	11,61	0,55	0,16	
<b>Wt norm 100%</b>	13,77	10,08	0,48	0,13	
<b>At norm 100%</b>	5,31	4,86	0,26	0,08	1,09

Tabela A I. 21 - tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca estará presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.



## E82\_ EDS\_GESSO FINO

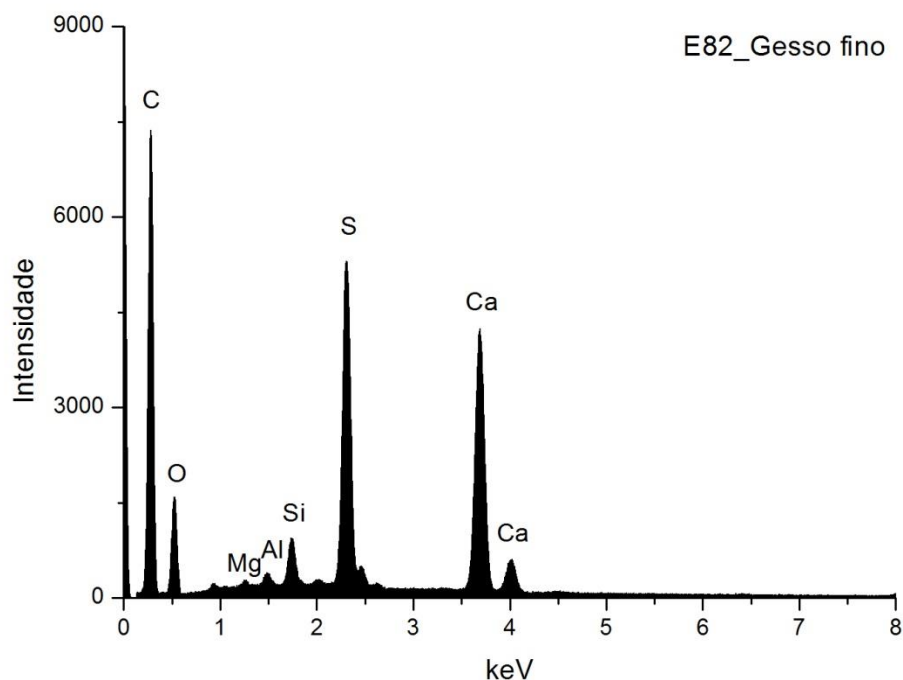


Fig. A I. 55 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
Wt %	11,85	8,48	0,86	0,22	0,08	
Wt norm 100%	10,30	7,37	0,75	0,19	0,07	
At norm 100%	3,75	3,35	0,39	0,10	0,04	1,12

Tabela A I. 22 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## E82\_EDS\_PARTICULA DE SULFATO DE ESTRONCIO NO GESSO GROSSO

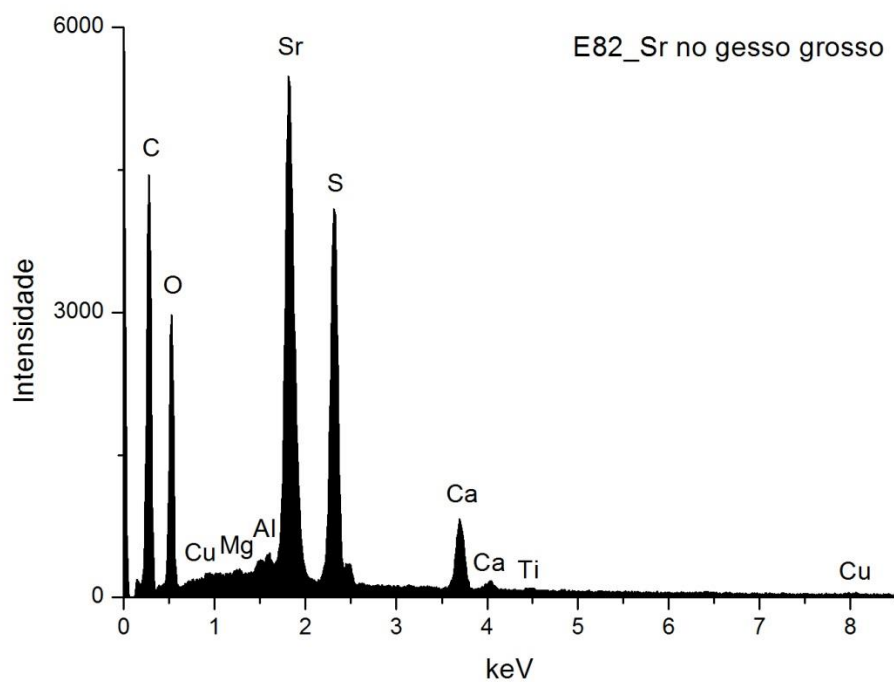


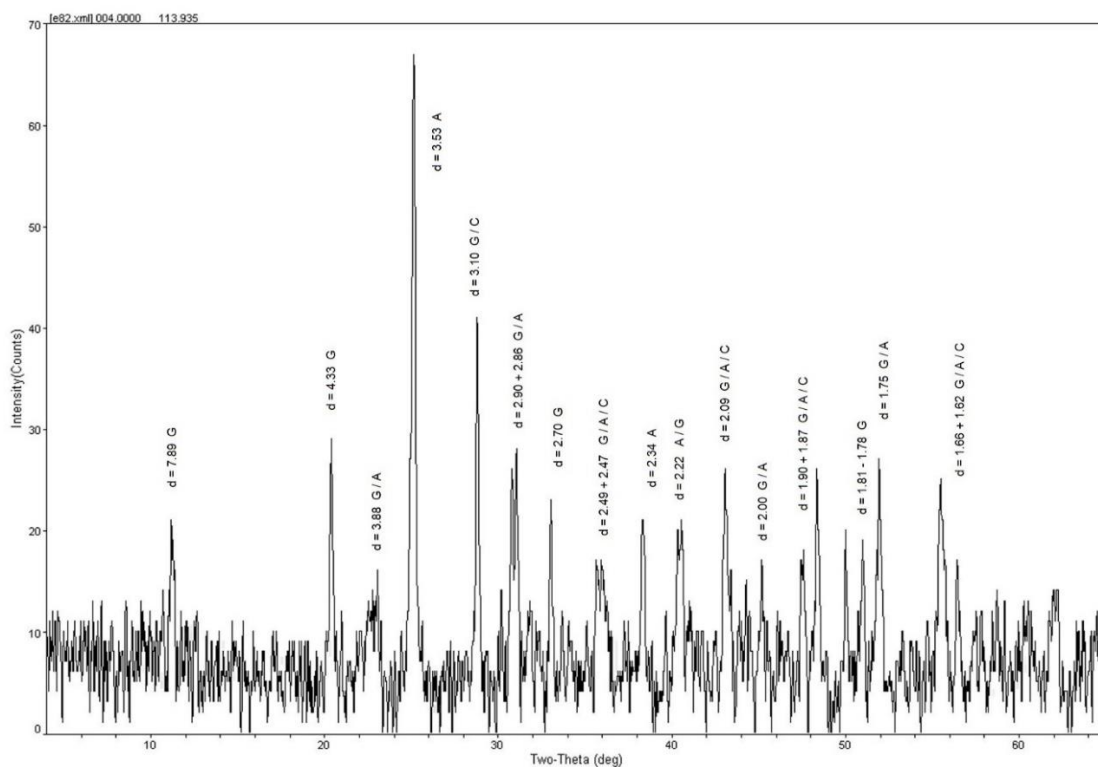
Fig. A I. 56 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de gesso.

	Sr	S	Ca	Mg	Al	Ti	Cu	At norm 100% Sr/S
<b>Wt %</b>	25,26	10,27	3,31	0,58	0,47	0,19	0,48	
<b>Wt norm 100%</b>	15,01	6,10	1,97	0,34	0,28	0,11	0,29	
<b>At norm 100%</b>	2,75	3,06	0,79	0,23	0,17	0,04	0,07	0,90

Tabela A I. 23 - Tabela com os resultados da quantificação.

Evidencia-se a presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das amostras analisadas.

## E82\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 57 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## E82\_EDS\_BOLO

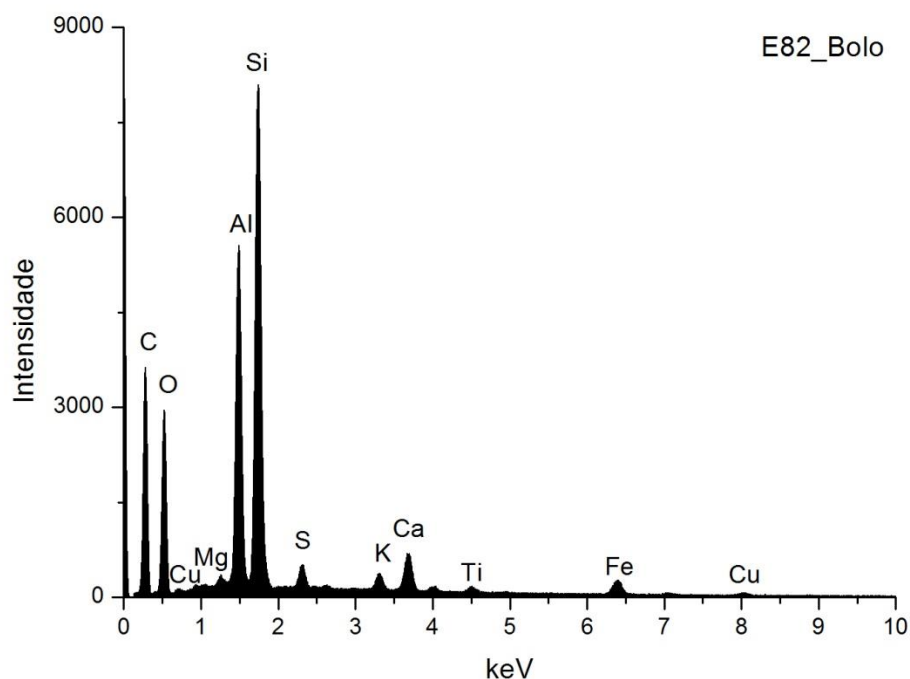


Fig. A I. 58 - Espectro de EDS da camada de bolo assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	12,04	9,44	2,01	0,76	0,54	1,69	0,25	0,59	
<b>Wt norm 100%</b>	13,68	10,72	2,29	0,86	0,61	1,92	0,28	0,67	
<b>At norm 100%</b>	7,96	6,50	0,67	0,58	0,25	0,79	0,10	0,34	0,82

Tabela A I. 24 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

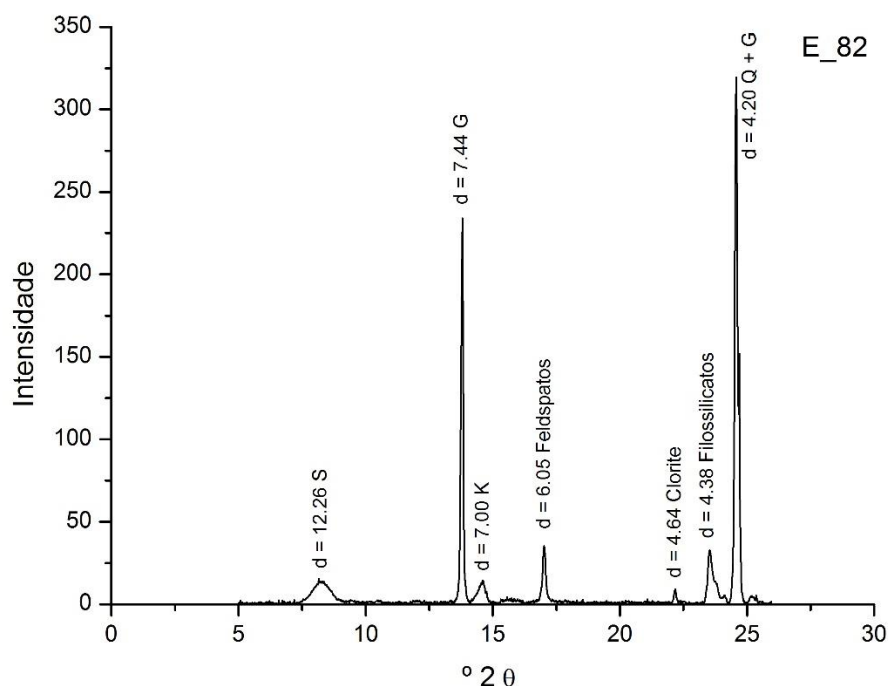


Fig. A I. 59 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ESMECTITE	CLORITE
	45	39	16

Tabela A I. 25 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), esmectite (S) e clorite. Não foi detetada ilite, pelo que o teor de potássio deverá estar relacionado sobretudo com a presença de feldspato potássico, associado aos minerais argilosos na composição do bolo. Também associado à composição do bolo identifica-se quartzo (Q). O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E82\_EDS\_OURO

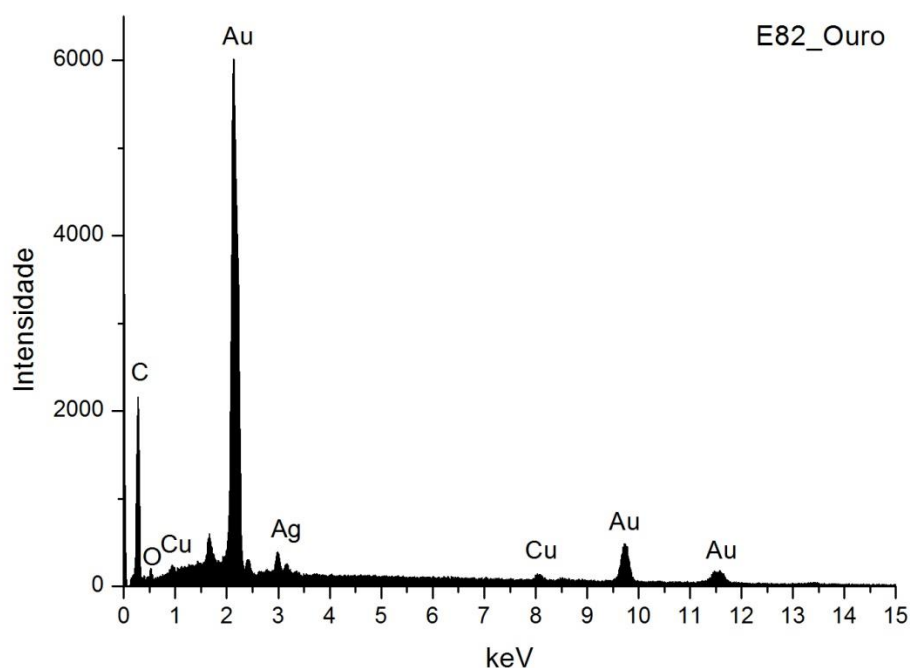


Fig. A I. 60 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	91,0	5,7	3,3	21,83

Tabela A I. 26 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## PORTO

### IGREJA DO CONVENTO DE SÃO BENTO DA VITÓRIA PAINÉIS DO CADEIRAL DO CORO ALTO

TALHA – 1717 - 1720

(talha de Gabriel Rodrigues e painéis de Marceliano de Araújo)

DOURAMENTO E POLICROMIA – 1759-1761?

(Brandão 1985, 484-493 e 593-596; Brandão 1987, 147-151)



Fig. A I. 61



Fig. A I. 62

Espaldar alto de cadeiral revestido a talha de estilo barroco nacional, em baixo relevo dourado, e painéis policromados com representações da vida de S. Bento.

O espaldar encontra-se dividido em dois corpos (duas filas), com os painéis esculpidos separados por pilastras com quartelões, decoradas por atlantes, folhas de acanto, de volumetria graciosa e proporcional, assentes sobre plintos salientes misulados com a mesma gramática decorativa.

Os elementos decorativos, harmoniosamente dispostos, bem os episódios da narrativa representada, plenos de movimento, respondem a uma das características do barroco que se exprime pelo horror ao vazio.

Os painéis do corpo inferior apresentam moldura retangular encimada por cartela de acantos, enquanto na fila superior, à exceção do que se encontra sobre a verga da porta, os mesmos apresentam moldura retangular de cantos interiores cortados, formando hexágono e remate com florão de acantos enrolados. Os espaldares das cadeiras laterais apresentam ainda, como remate final, florão triangular dinâmico de acantos enrolados e aves, ladeados por acrotérios com figuras de meninos e aves, que se estendem ao longo de todo o remate superior.

Em pormenor, painel policromado com cena da vida de S. Bento, definido por pilastras com quartelões decorados por atlantes e folhas de acanto e assentes sobre plintos misulados com a mesma gramática decorativa. Apresenta moldura retangular de decoração fitomórfica, encimada por cartela de acantos e ladeada por anjos.

Medidas gerais máximas:

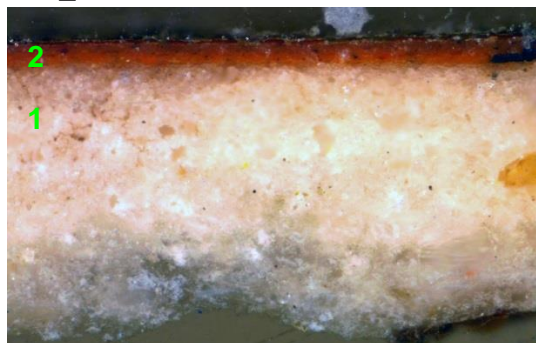
Corpo central: 7,00 x 11,60 m;

Cada um dos corpos laterais: 7,00 m x 9,70 m;

Cada painel do primeiro registo, sem moldura: 0,80 m x 0,65 m.



## E46\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



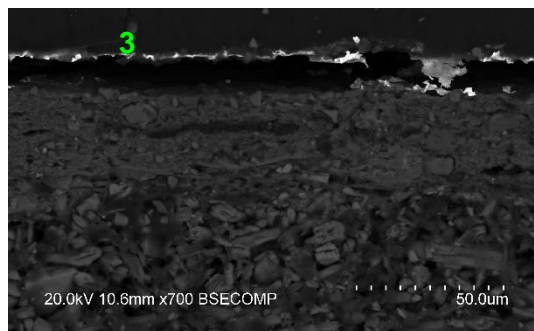
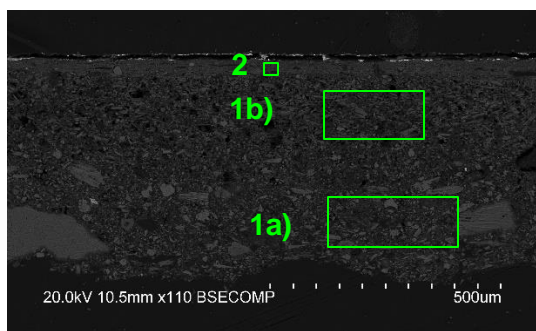
**Fig. A I. 63 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea.  
2 – Camada de bolo de cor vermelha com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 64 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 65 e A I. 66 - SEM - BSE, ampliação de 110 x e 700 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 175 a 90 µm.

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 175 a 225 µm.

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. Tem aparência homogênea e é constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Espessura de 30 a 35 µm.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E46\_EDS\_GESSO GROSSO

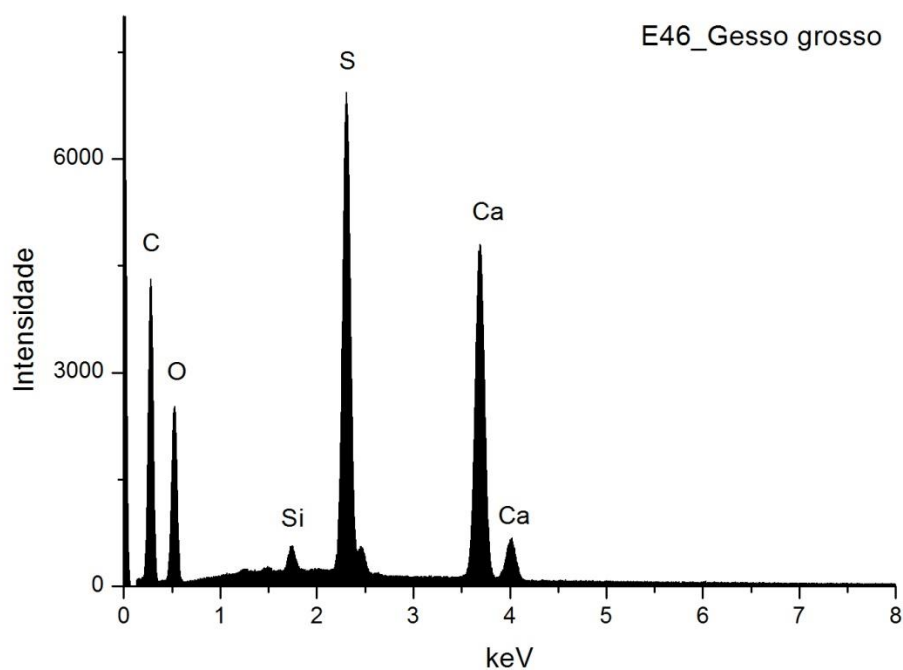


Fig. A I. 67 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,56	10,84	0,44	
<b>Wt norm 100%</b>	13,62	8,92	0,36	
<b>At norm 100%</b>	5,33	4,36	0,20	1,22

Tabela A I. 27- Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que além de na forma de sulfato o cálcio estará presente na camada de preparação ainda na estrutura de outros minerais como carbonatos.

A deteção de Si sugere a presença de silicatos, nomeadamente quartzo.

## E46\_ EDS\_GESSO FINO

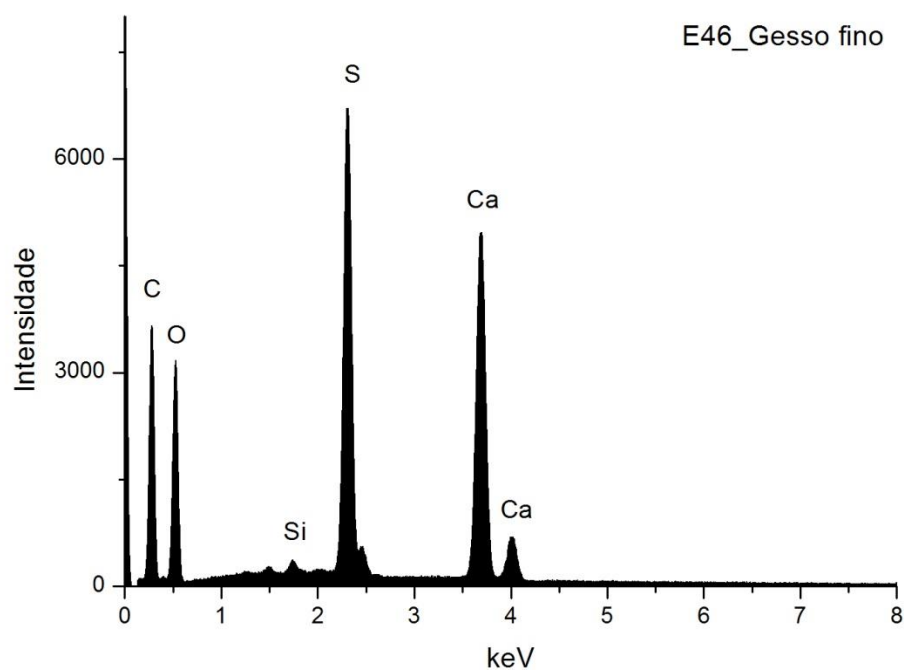


Fig. A I. 68 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

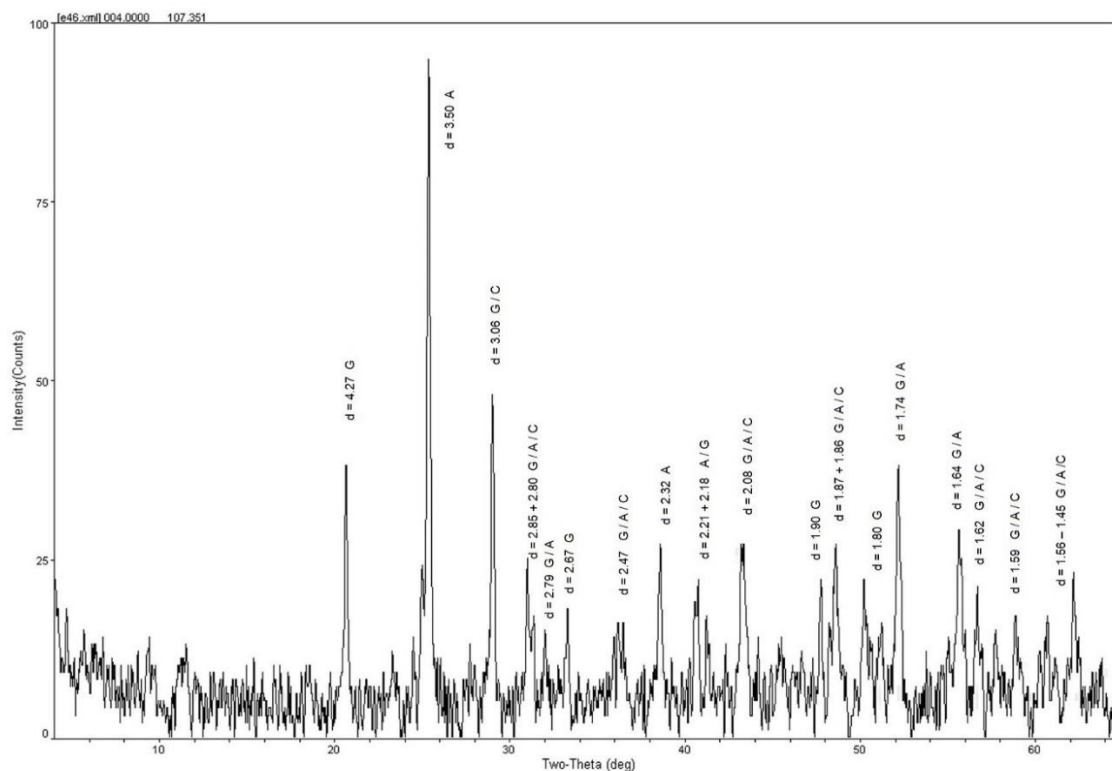
	Ca	S	Si	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,59	13,55	0,28	
<b>Wt norm 100%</b>	13,21	10,18	0,21	
<b>At norm 100%</b>	5,29	5,09	0,12	1,04

Tabela A I. 28 - tabela com os resultados da quantificação.

A razão atómica de Ca e S sugere a presença de apenas sulfato de cálcio.

A deteção de Si sugere a presença de silicatos, nomeadamente quartzo.

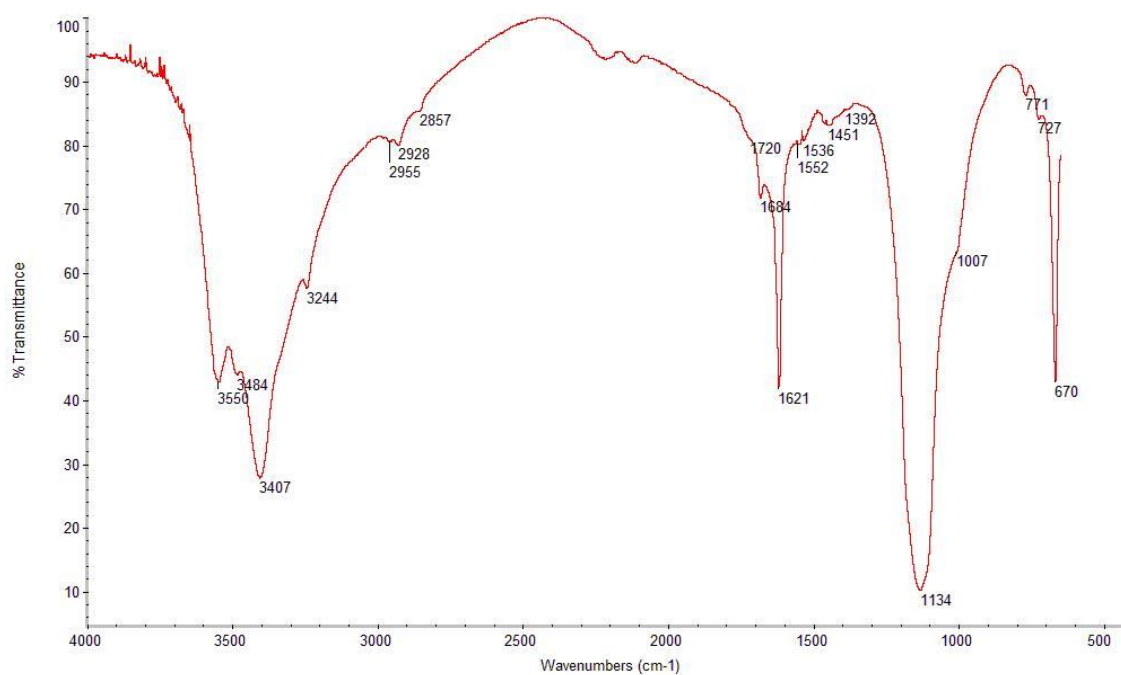
## E46\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 69 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## E46\_FTIR\_GESSO GROSSO



**Fig. A I. 70 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de gesso grosso.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

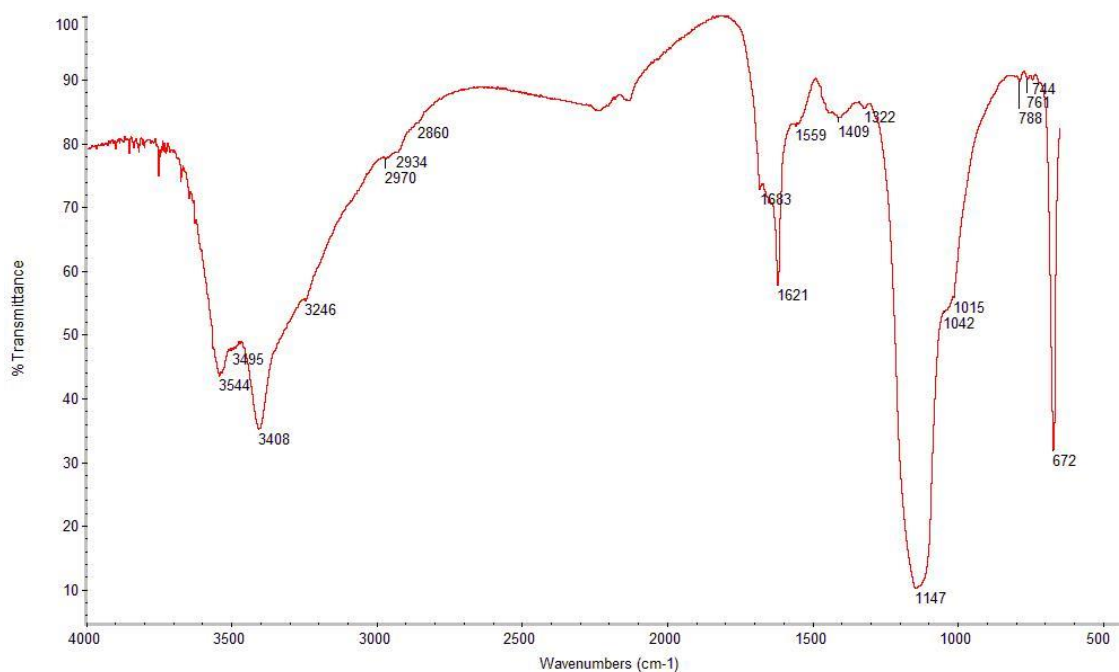
#### Sulfato de cálcio diidratado:

- 3550, 3407, 3244  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1680, 1623  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H
- 1134  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$
- 670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

- 2928  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H
- $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  – amida I (banda não resolvida com a absorção a 1621  $\text{cm}^{-1}$ )
- 1552  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1451, 1392  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

## E46\_FTIR\_GESSO FINO



**Fig. A I. 71 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de gesso fino.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3544, 3408, 3246  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1683, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H  
1147  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$   
672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

2934  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.  
~1650  $\text{cm}^{-1}$  – amida I (banda não resolvida com a absorção a 1621  $\text{cm}^{-1}$ )  
1559  $\text{cm}^{-1}$  – amida II  
~1451  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

#### Oxalatos:

1322  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$

## E46\_ EDS\_BOLO

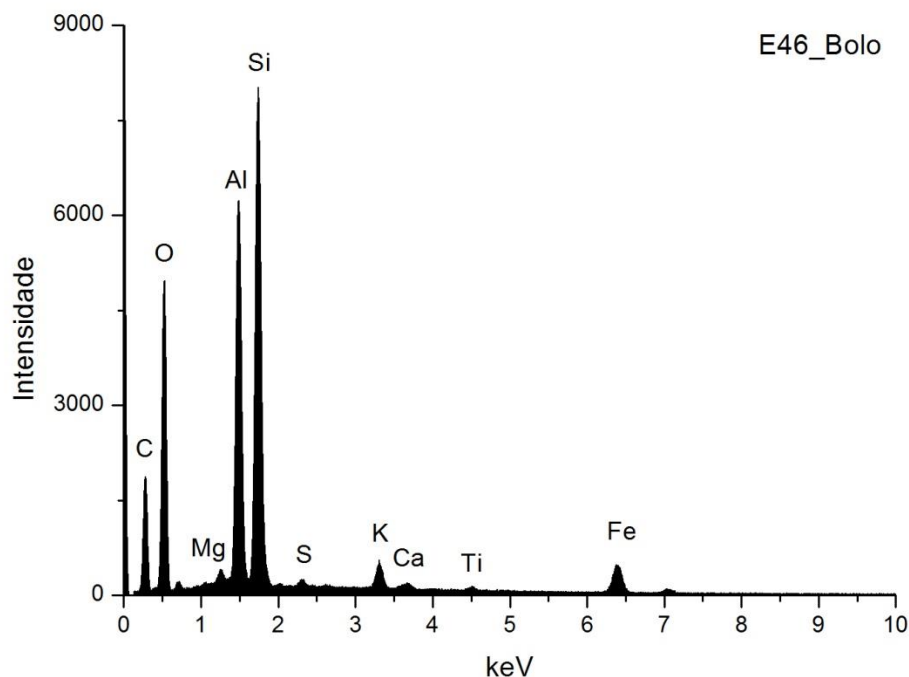


Fig. A I. 72 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

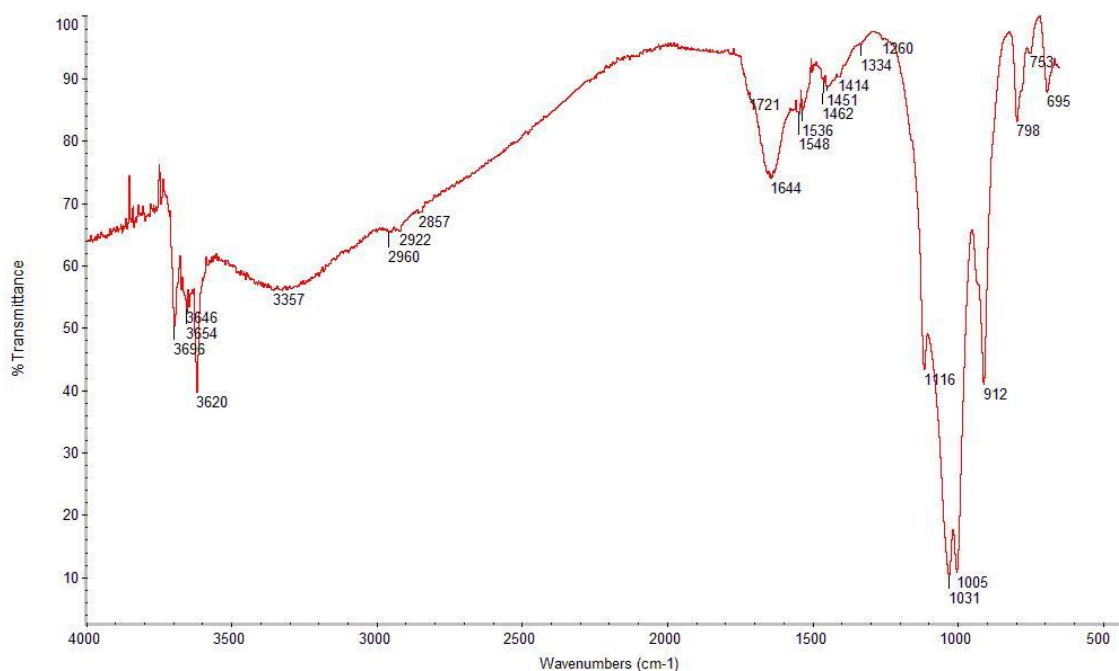
	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	13,74	11,49	4,80	0,45	1,27	0,29	0,27	0,22	
<b>Wt norm 100%</b>	14,74	12,33	5,15	0,49	1,36	0,31	0,29	0,23	
<b>At norm 100%</b>	9,06	7,89	1,59	0,35	0,60	0,13	0,10	0,13	0,87

Tabela A I. 29 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E46\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 73 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3696, 3654, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1116, 1031  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1005  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 912  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 798, 695  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O
- 753  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

#### Cola animal:

- $\sim 3080 \text{ cm}^{-1}$  – sobretom da banda a 1548  $\text{cm}^{-1}$
- 2922  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H
- 1644  $\text{cm}^{-1}$  – amida I
- 1548  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1451  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

### **Comentários**

Tal como esperado numa amostra de ouro brunido, detetou-se de cola animal.



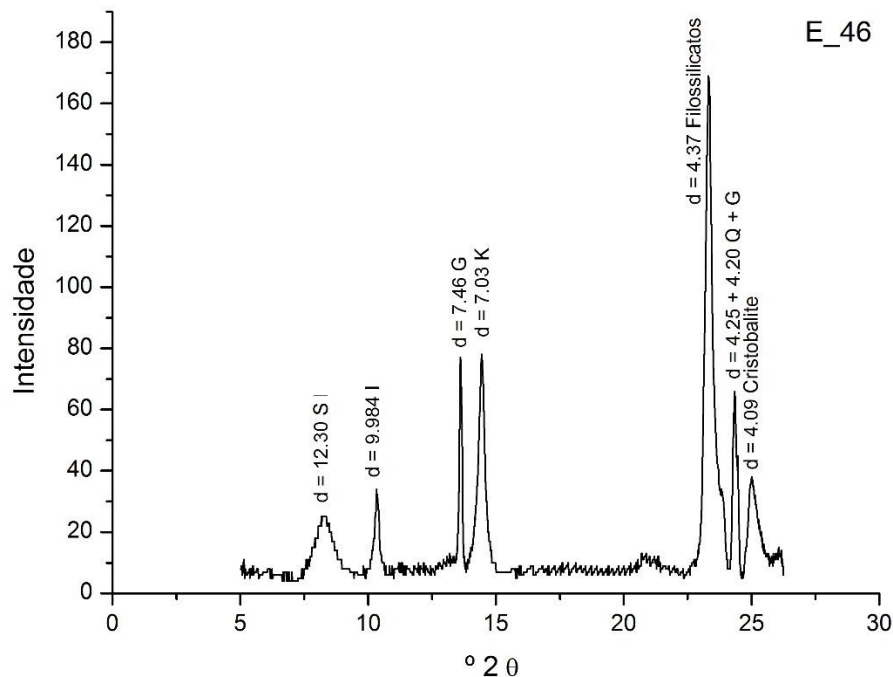


Fig. A I. 74 - Difratograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	68	23	8

Tabela A I. 30 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E46\_ EDS\_OURO

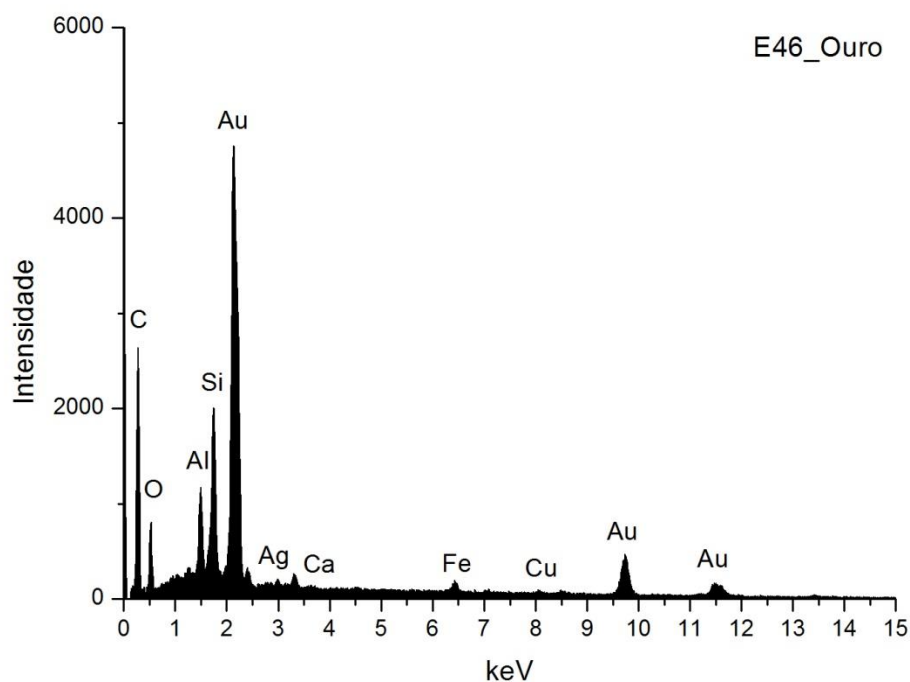


Fig. A I. 75 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

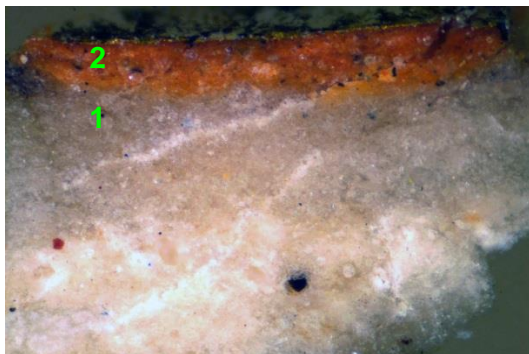
Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	90,8	7,9	1,3	21,80

Tabela A I. 31 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

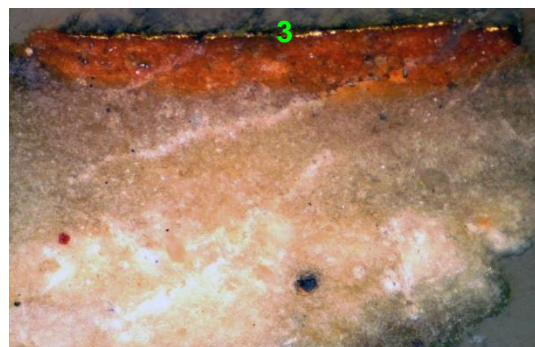
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E47\_AMOSTRA DE OURO MATE



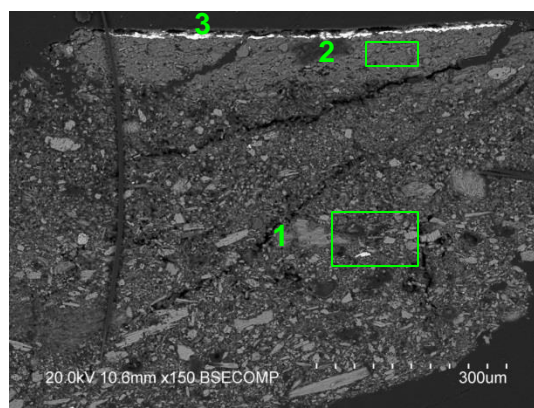
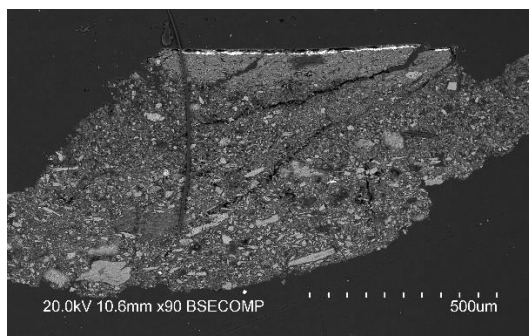
**Fig. A I. 76 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e vermelhas.
- 2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada, com partículas pretas e brancas;



**Fig. A I. 77 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 78 e A I. 79 - SEM - BSE, ampliações de 90 x e 150 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM e evidencia-se fissuração resultante da degradação da estrutura da preparação. Neste caso não é evidente a aplicação da dupla estrutura de gesso grosso e gesso fino:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usada uma mistura das formas anidra e diidratada. Camada heterogênea com vazios e predomínio de partículas de maior dimensão em direção à base relativamente. Espessura de 325 a 650  $\mu\text{m}$ . As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).
- 2 – Camada de bolo semelhante à observada na amostra E46, compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. Tem aparência homogênea e é constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Espessura de 50 a 75  $\mu\text{m}$ .
- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E47\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

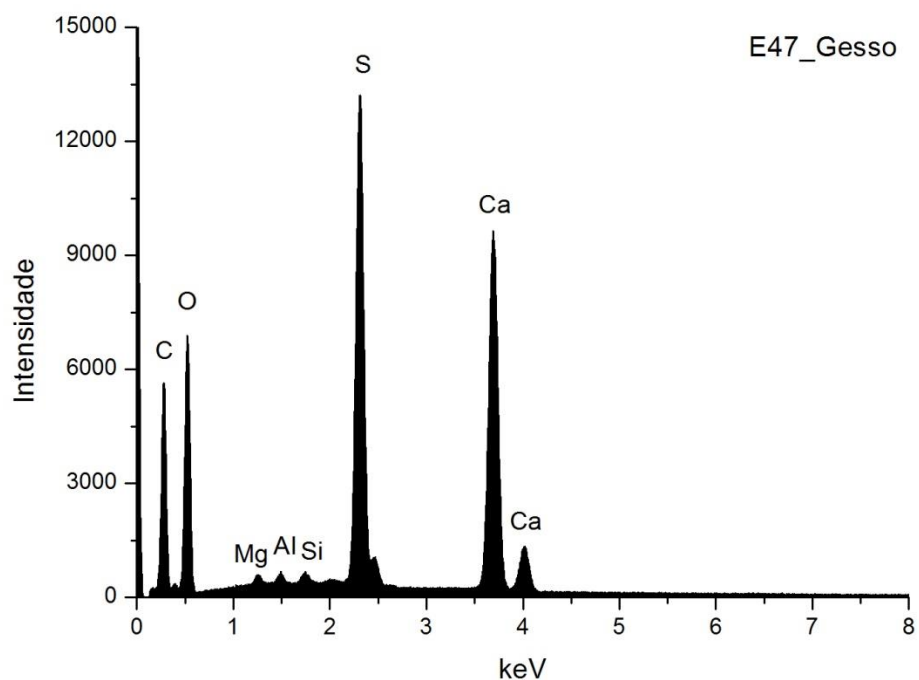


Fig. A I. 80 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	18,05	13,31	0,22	0,26	0,33	
<b>Wt norm 100%</b>	13,91	10,25	0,17	0,20	0,26	
<b>At norm 100%</b>	5,70	5,25	0,10	0,12	0,17	1,09

Tabela A I. 32 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca estará presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## E47\_ EDS\_ PARTICULA DE SULFATO DE ESTRONCIO NO GESSO

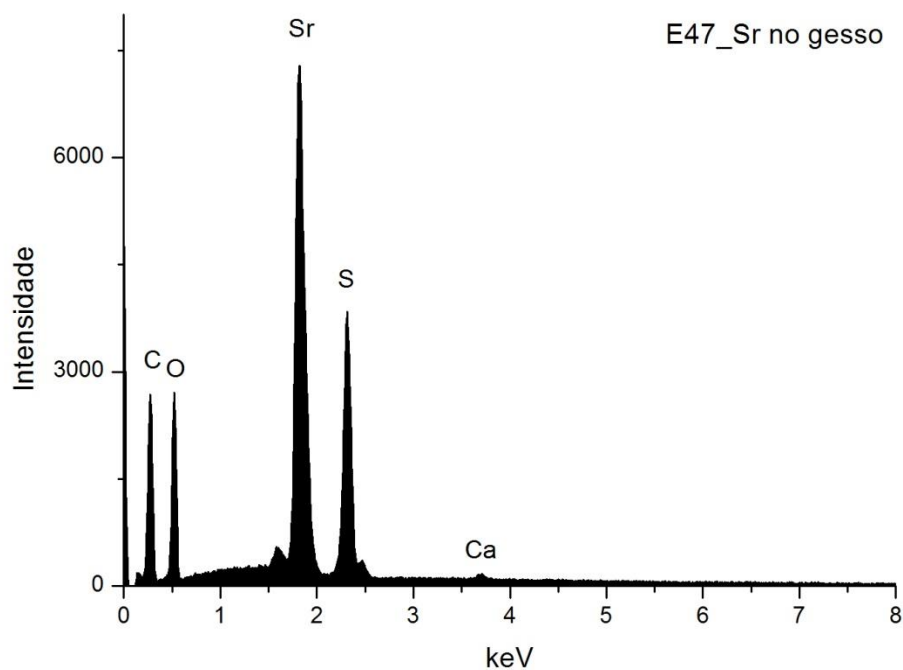


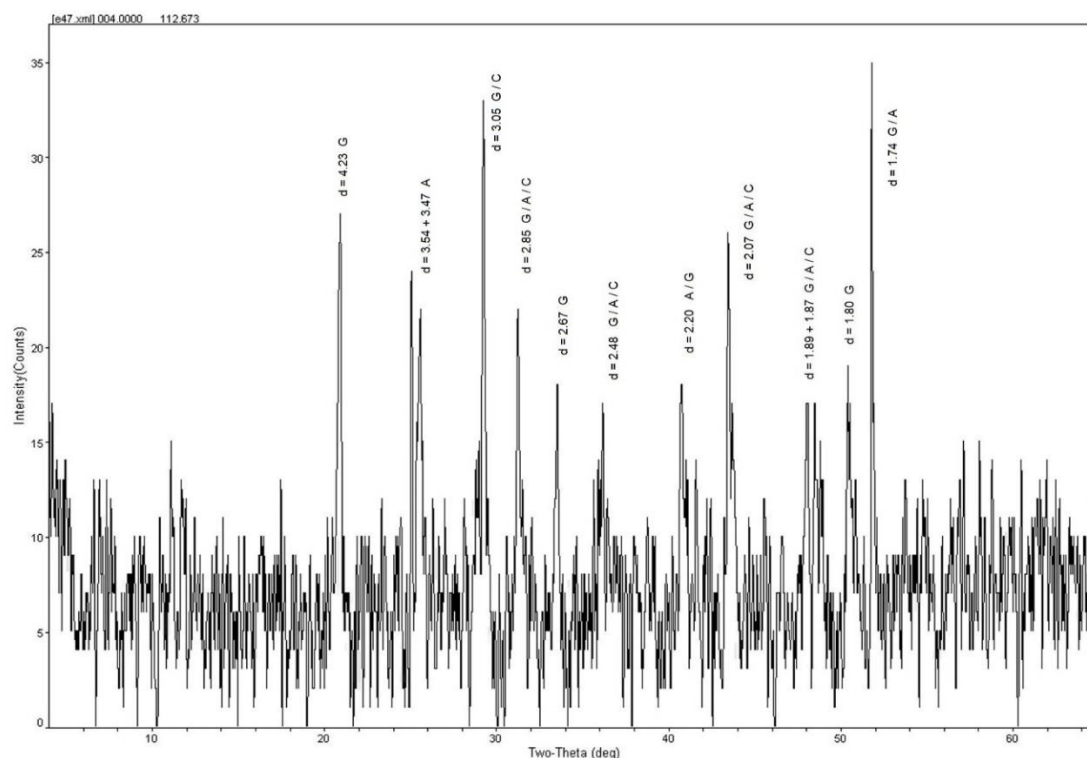
Fig. A I. 81 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de gesso.

	Sr	S	Ca	At norm 100% Sr/S
Wt %	31,81	11,08	0,35	
Wt norm 100%	22,37	7,79	0,25	
At norm 100%	4,45	4,23	0,11	1,05

Tabela A I. 33 - Tabela com os resultados da quantificação.

Evidencia-se a presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das amostras

## E47\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 82 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## E47\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA

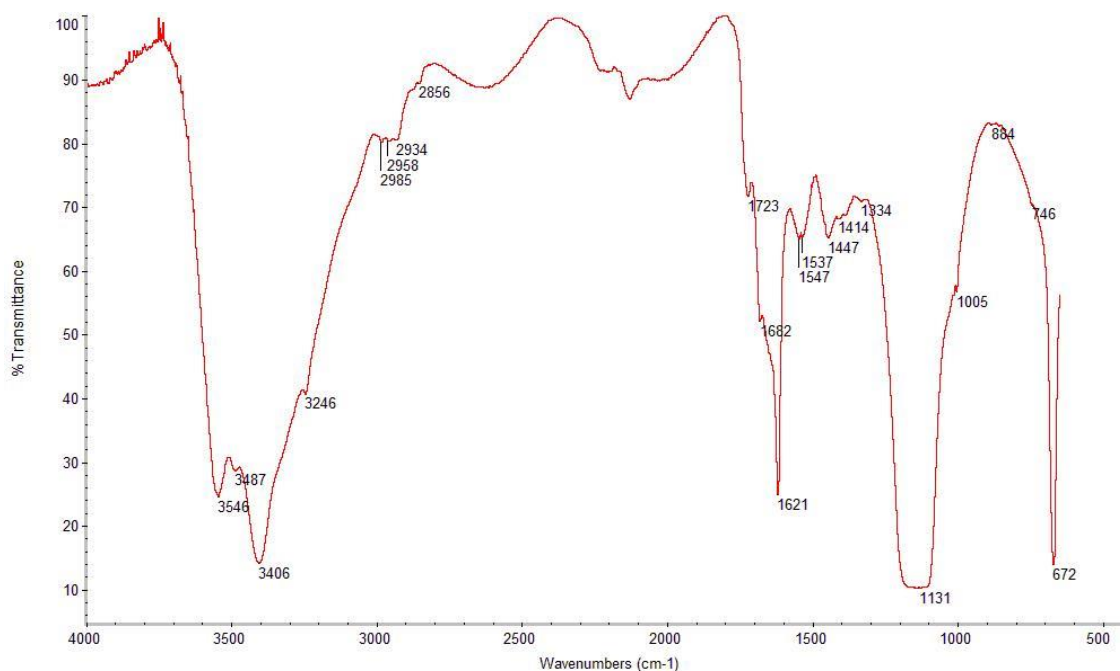


Fig. A I. 83 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação branca.

### Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3546, 3406, 3246  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1682, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H  
1131  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$   
672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

2934  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.  
~1650  $\text{cm}^{-1}$  – amida I (banda não resolvida com a absorção a 1621  $\text{cm}^{-1}$ )  
1547  $\text{cm}^{-1}$  – amida II  
1447  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

### Comentários

A banda a 1723  $\text{cm}^{-1}$  (elongação C=O) sugere a presença de vestígios de um óleo ou de uma gordura.

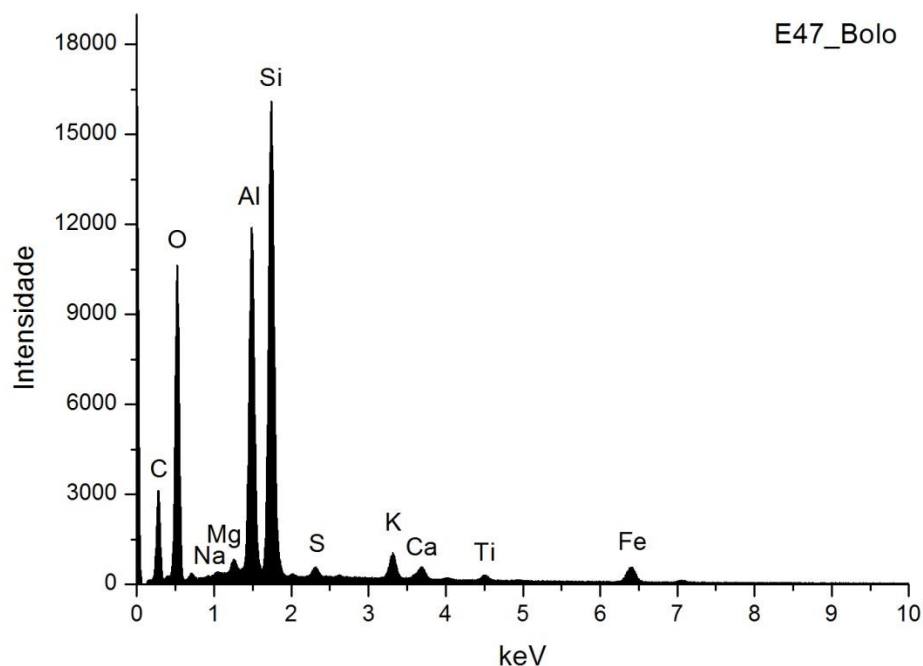


Fig. A I. 84 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	15,66	12,55	3,01	0,75	1,50	0,91	0,42	0,55	0,43	
<b>Wt norm 100%</b>	13,12	10,52	2,53	0,63	1,26	0,76	0,35	0,46	0,36	
<b>At norm 100%</b>	7,89	6,58	0,76	0,44	0,54	0,32	0,26	0,16	0,19	0,83

Tabela A I. 34 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.



## E47\_FTIR\_BOLO

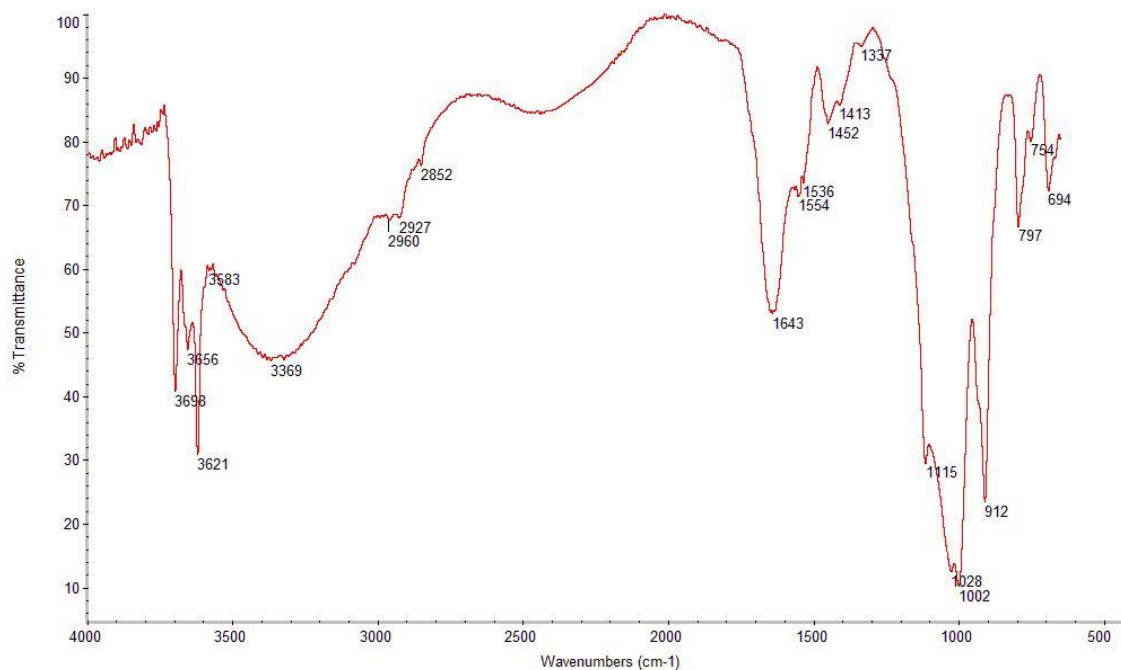


Fig. A I. 85 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.

### Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3698, 3656, 3621  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1115, 1028  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1002  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 912  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 797, 694  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O
- 754  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

#### Cola animal:

- 3369  $\text{cm}^{-1}$  – elongação N-H
- 2927  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H
- 1643  $\text{cm}^{-1}$  – amida I
- 1554  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1452, 1337  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

### Comentários

A não detecção de óleo sugere que o efeito mate não foi, nesta obra, obtido através do aglutinante usado, mas possivelmente da opção de não brunir a superfície ou ainda da aplicação de um filme de cola proteica sobre a folha metálica.

## E47\_ EDS\_OURO

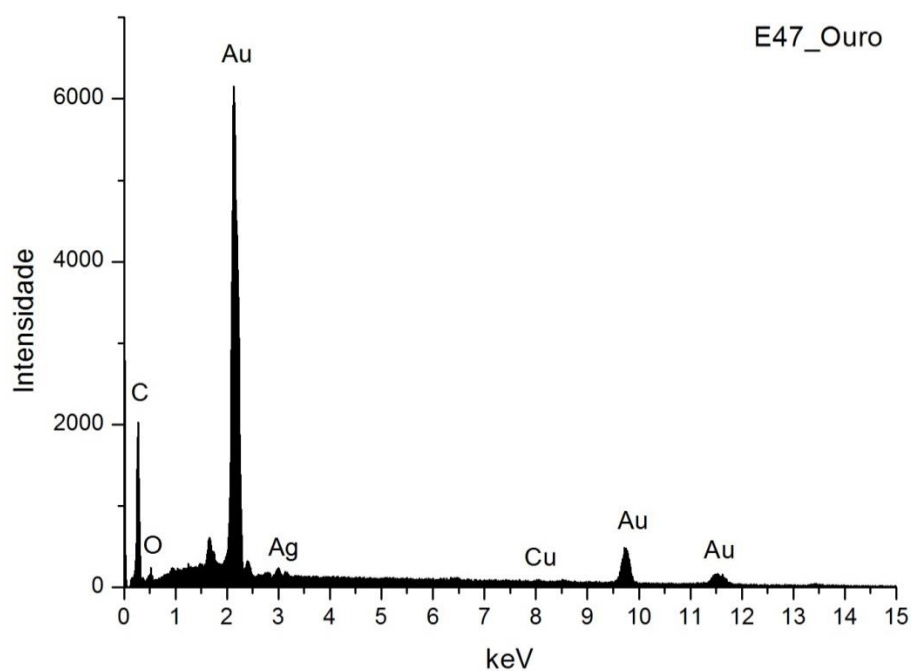


Fig. A I. 86 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	97,1	1,8	1,1	23,30

Tabela A I. 35 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## PORTO

### IGREJA DE SÃO PEDRO DE MIRAGAIA RETÁBULO-MOR

**TALHA – 1724, com alterações introduzidas em 1754**  
(António Gomes e Caetano da Silva Pinto)

**DOURAMENTO E POLICROMIA – 1730 (Francisco Barbosa Monteiro)**

(Brandão 1985, 682-687; Brandão 1986, 198-203; Brandão 1987, 91-93)



Fig. A I. 87

Retábulo em talha dourada e policromada, de planta côncava e de um só corpo e tramo, definidos por quatro colunas de fuste liso revestido com elementos fitomórficos, acantos, volutas e festões, com anel no terço inferior.

As colunas estão assentes sobre plintos misulados, decorados com acantos e atlantes. Entablamento interrompido com remate em arco de duas voltas concêntricas, possivelmente ainda reflexo do estilo barroco nacional, decorado com pequenas cartelas de acantos.

Boca de tribuna com moldura de movimentos sinuosos, curvos e contra curvos, que se repetirão na segunda metade do século. Apresenta interior apainelado e relevado com cúpula e trono eucarístico de seis degraus.

Na predela existe sacrário de médias dimensões, assente sobre embasamento com mesa de altar em forma de urna adossada. Os restantes plintos que constituem o embasamento, com decoração vegetalista em baixo relevo, evoluem e ganham maior expressão, tornando a base mais alta, toda executada em madeira, o que até este período não se verificava.

Segundo alguns historiadores este retábulo marca o fim de um grande ciclo de tradição e produção de talha dourada, dita ao estilo barroco nacional, do qual os artistas do norte de Portugal foram exímios executantes.

Medidas gerais máximas:  
12,80 m x 8,20 m

#### E84\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



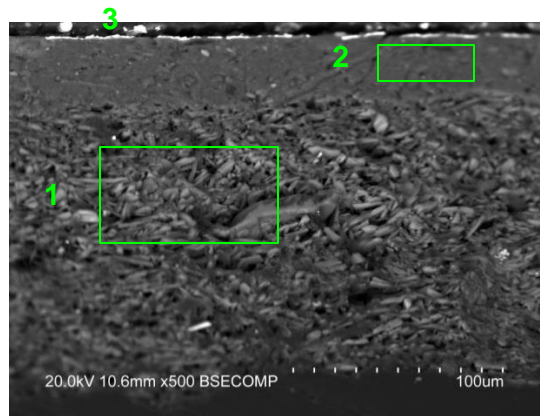
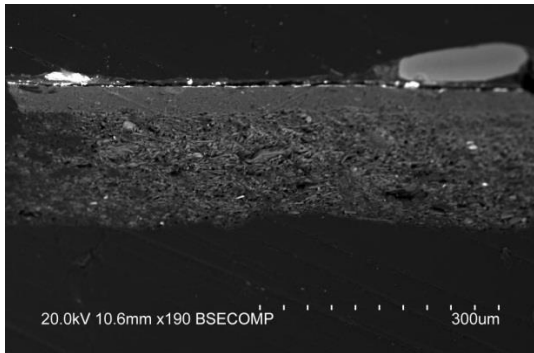
**Fig. A I. 88 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja acastanhada, com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 89 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 90 e A I. 91 - SEM – BSE, ampliações de 190 x e 500 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 130 a 150  $\mu\text{m}$ . As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 20 a 35  $\mu\text{m}$ .

- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E84\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

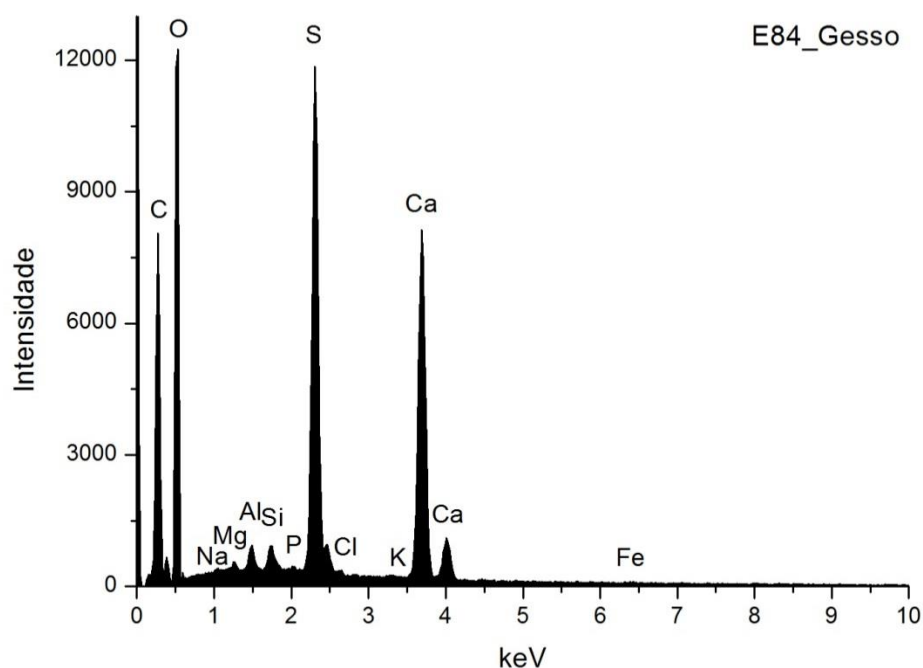


Fig. A I. 92 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	Na	K	At norm 100% Ca/S
Wt %	16,11	12,95	0,72	0,86	0,61	0,26	0,21	0,24	0,86	0,09	
Wt norm 100%	9,94	7,98	0,44	0,53	0,38	0,16	0,13	0,15	0,53	0,05	
At norm 100%	3,98	4,00	0,25	0,32	0,25	0,08	0,04	0,07	0,37	0,02	1,00

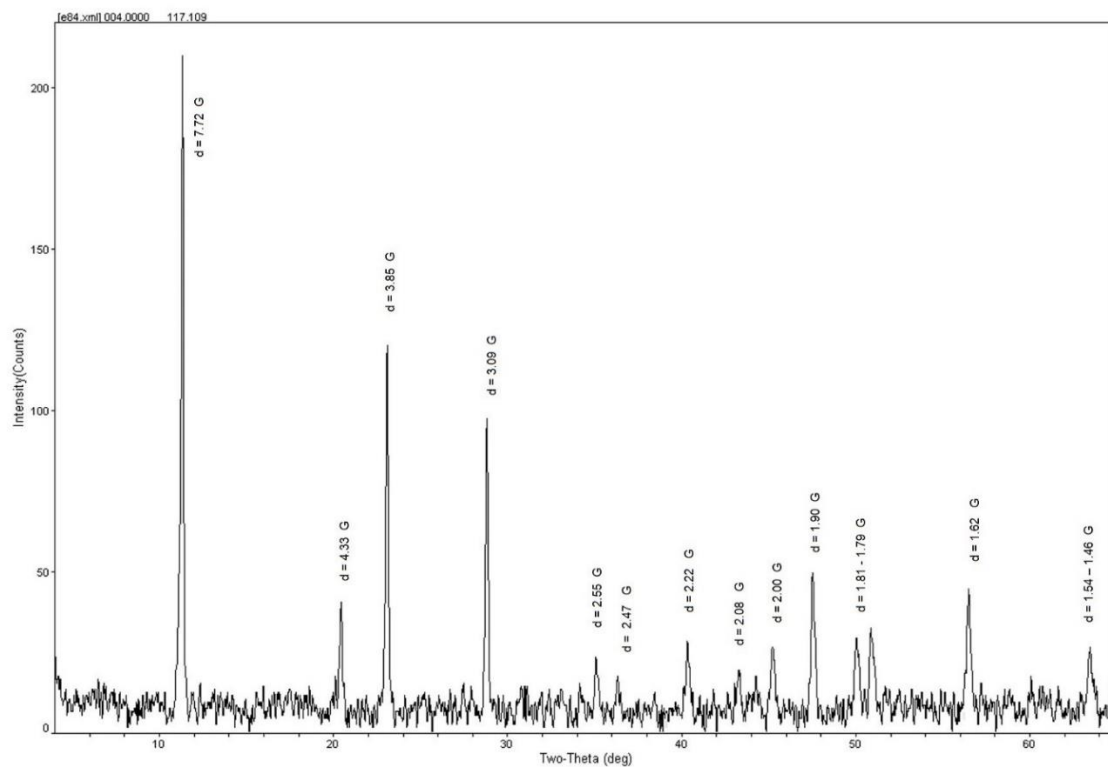
Tabela A I. 36 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

Nesta amostra a concentração de Al é superior à concentração de Si, o que pode evidenciar o uso de cola de pele curtida com alúmen como aglutinante.

## E84\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 93 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G), o que sugere que terá sido usado apenas gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM.

## E84\_ EDS\_BOLO

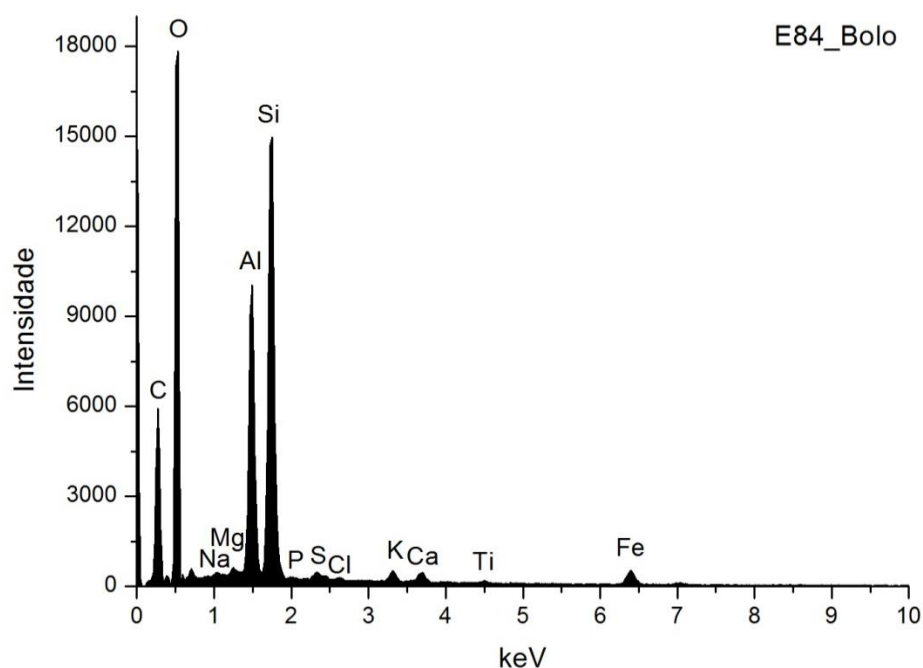


Fig. A I. 94 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
Wt %	16,22	12,36	3,21	0,94	0,73	0,82	1,20	0,31	0,51	0,13	
Wt norm 100%	10,25	7,81	2,03	0,59	0,46	0,52	0,76	0,20	0,32	0,08	
At norm 100%	5,90	4,68	0,59	0,40	0,19	0,21	0,53	0,07	0,16	0,04	0,79

Tabela A I. 37 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.



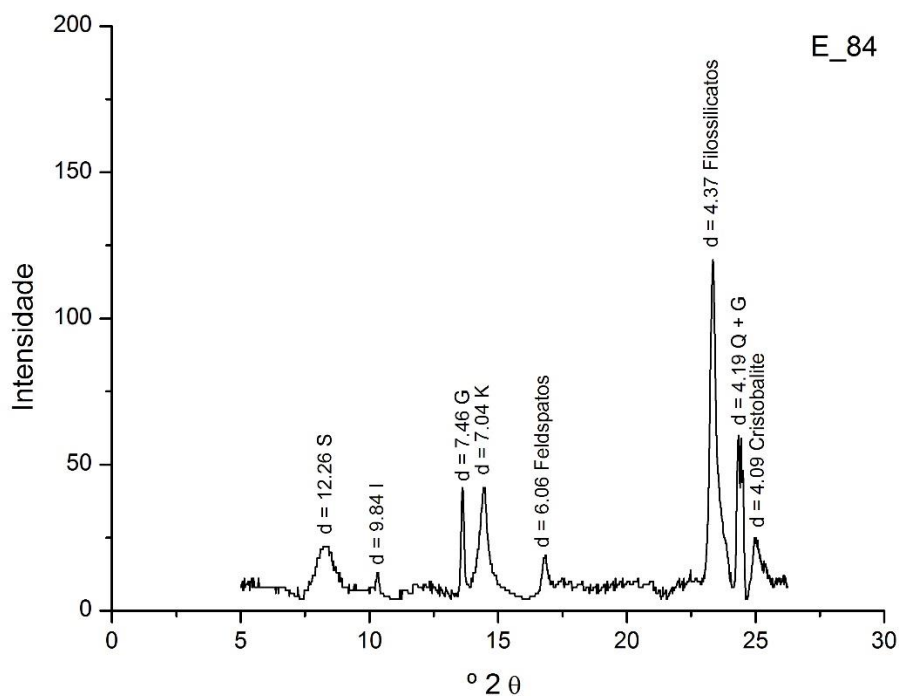


Fig. A I. 95 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	67	11	22

Tabela A I. 38 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E84\_ EDS\_OURO

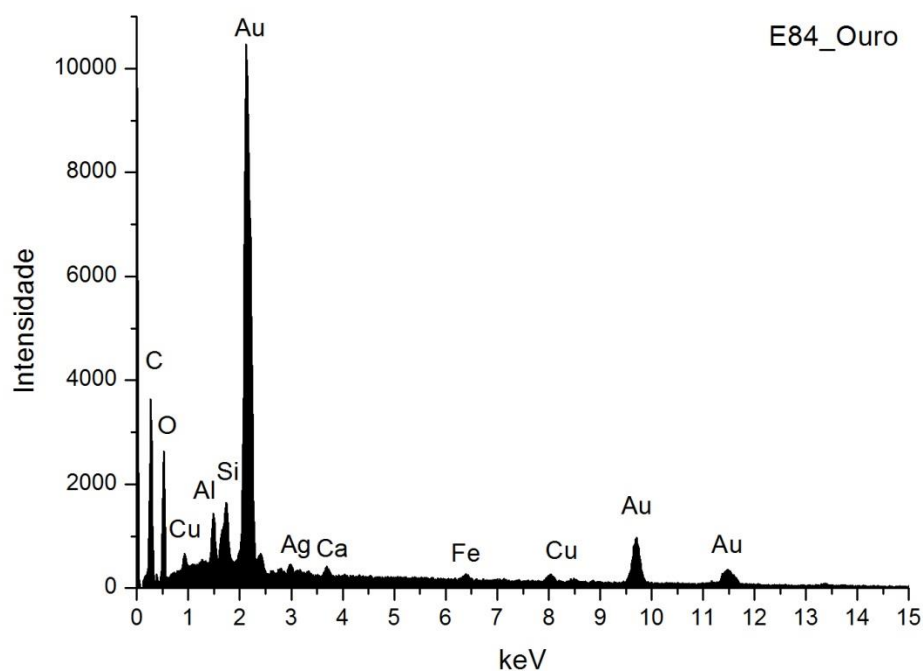


Fig. A I. 96 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	91,3	6,3	2,4	21,91

Tabela A I. 39 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

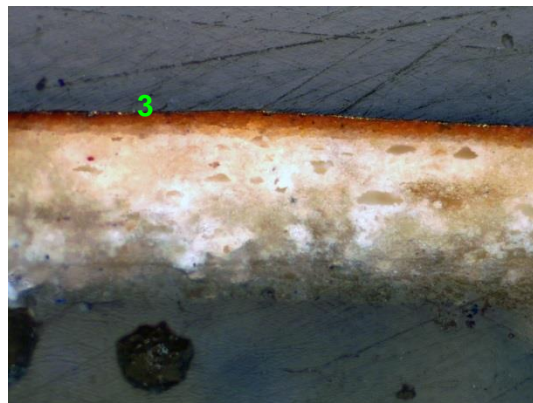
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E90\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



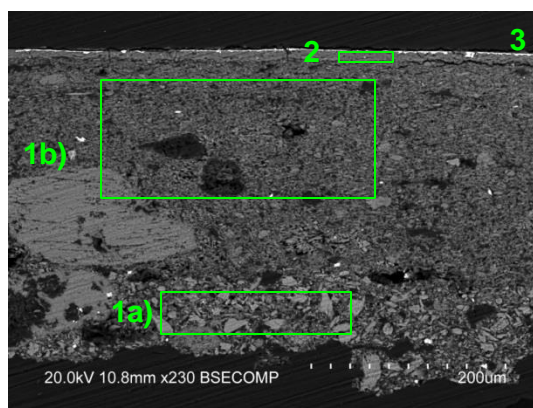
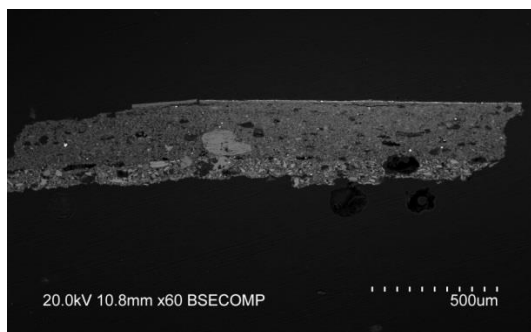
**Fig. A I. 97 -PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e vermelhas.  
2 – Camada de bolo de cor laranja, com algumas partículas pretas e vermelhas.



**Fig. A I. 98 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 99 e A I. 100 - SEM - BSE, ampliação de 60 x e 230 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 75 a 100  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e alguns agregados de partículas de maior dimensão. Espessura média de 200  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 5 a 15  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E90\_EDS\_GESSO GROSSO

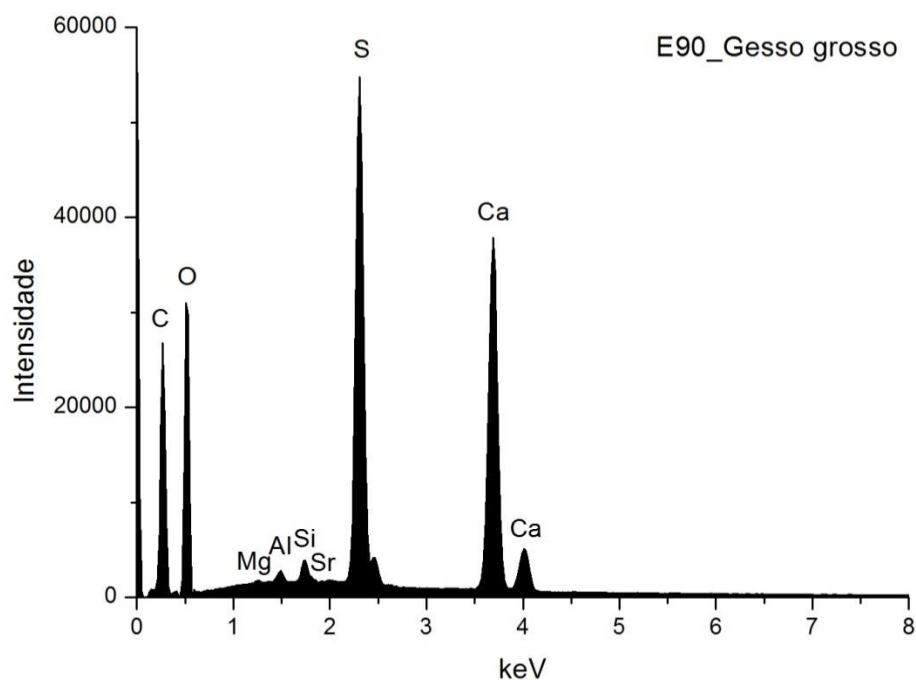


Fig. A I. 101 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	18,21	13,11	0,26	0,32	0,20	0,04	
<b>Wt norm 100%</b>	13,42	9,67	0,19	0,24	0,15	0,03	
<b>At norm 100%</b>	5,36	4,83	0,04	0,14	0,09	0,02	1,11

Tabela A I. 40 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## E90\_ EDS\_GESSO FINO

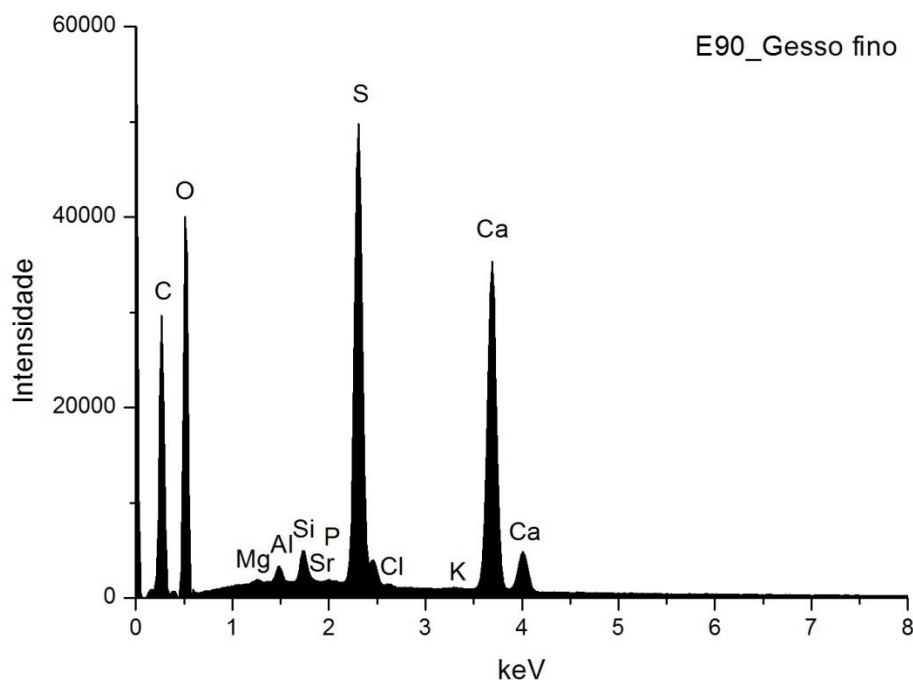


Fig. A I. 102 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,58	12,05	0,24	0,67	0,52	0,33	0,16	0,18	
<b>Wt norm 100%</b>	13,70	9,39	0,18	0,52	0,40	0,26	0,12	0,14	
<b>At norm 100%</b>	5,67	4,86	0,03	0,31	0,25	0,18	0,06	0,06	1,17

**Tabela A I. 41 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E90\_EDS\_BOLO

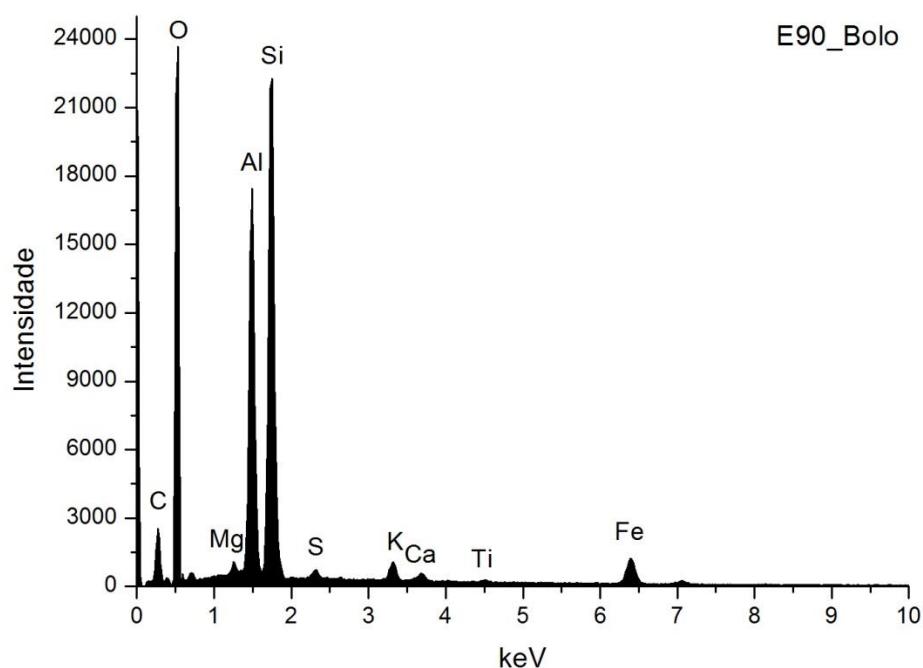


Fig. A I. 103 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

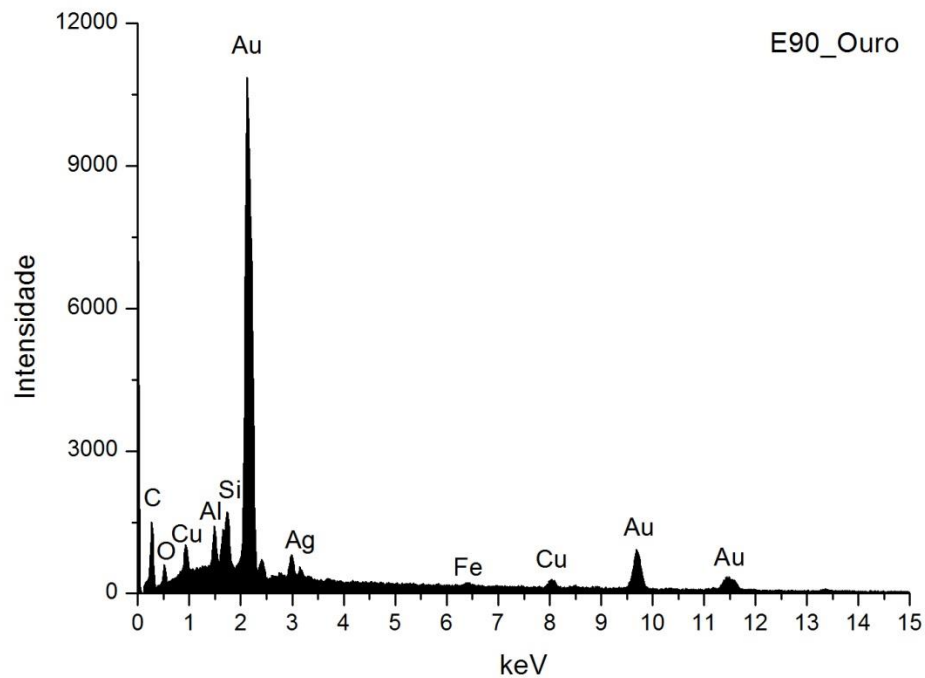
	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	16,76	13,8	4,84	0,81	1,03	0,49	0,24	0,40	
<b>Wt norm 100%</b>	15,83	13,03	4,57	0,76	0,97	0,46	0,23	0,38	
<b>At norm 100%</b>	10,26	8,80	1,49	0,57	0,45	0,21	0,09	0,21	0,86

Tabela A I. 42 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E90\_ EDS\_OURO



**Fig. A I. 104 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	89,8	6,9	3,3	21,55

**Tabela A I. 43 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.



## PORTO

### IGREJA DE SÃO PEDRO DE MIRAGAIA PAINÉIS DA CAPELA MOR – SARÇA ARDENTE

TALHA – 1724, com alterações introduzidas em 1754  
(António Gomes e Caetano da Silva Pinto)

#### DOURAMENTO E POLICROMIA – 1730

(Brandão 1985, 682-687; Brandão 1986, 198-203; Brandão 1987, 91-93)



Fig. A I. 105



Fig. A I. 106

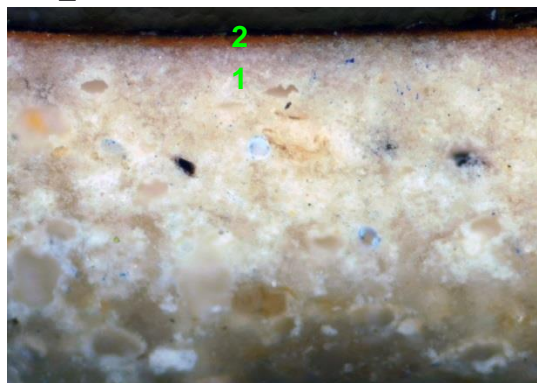
Revestimento do interior da capela-mor, parede do Evangelho.  
Apainelados em baixo-relevo dourado e policromado, decoração que se prolonga até à face do arco triunfal.

Medidas gerais máximas: 9,50 m x 4,30 m.

Destaca-se o painel de grandes dimensões representando o *Triunfo da Cruz*, em cima, ao centro, e um painel de menores dimensões (apresentado em pormenor na imagem da direita) que representa *Moisés diante da Sarça Ardente*.



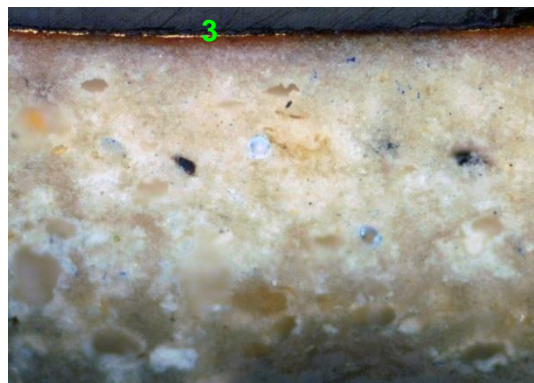
## E89\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 107 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

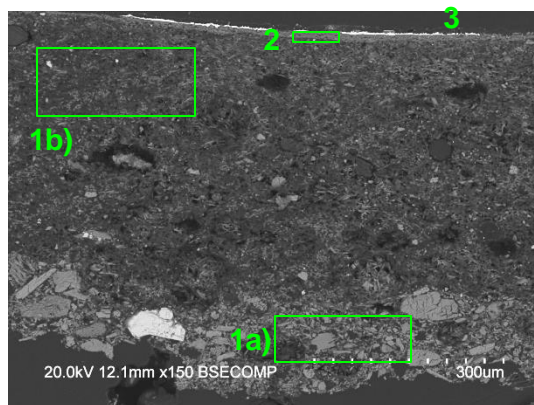
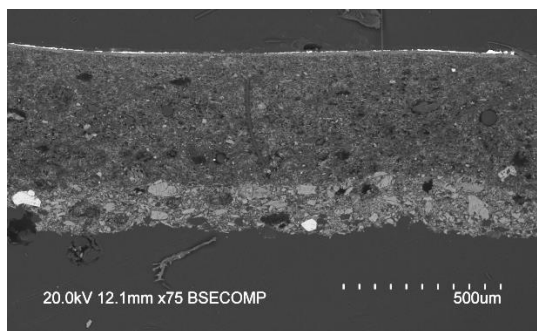
1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas.

2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada;



**Fig. A I. 108 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 109 e A I. 110 - SEM - BSE, ampliação de 75 x e 150 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 125 a 210  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 375 a 460  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 5 a 15  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E89\_ ESD\_GESSO GROSSO

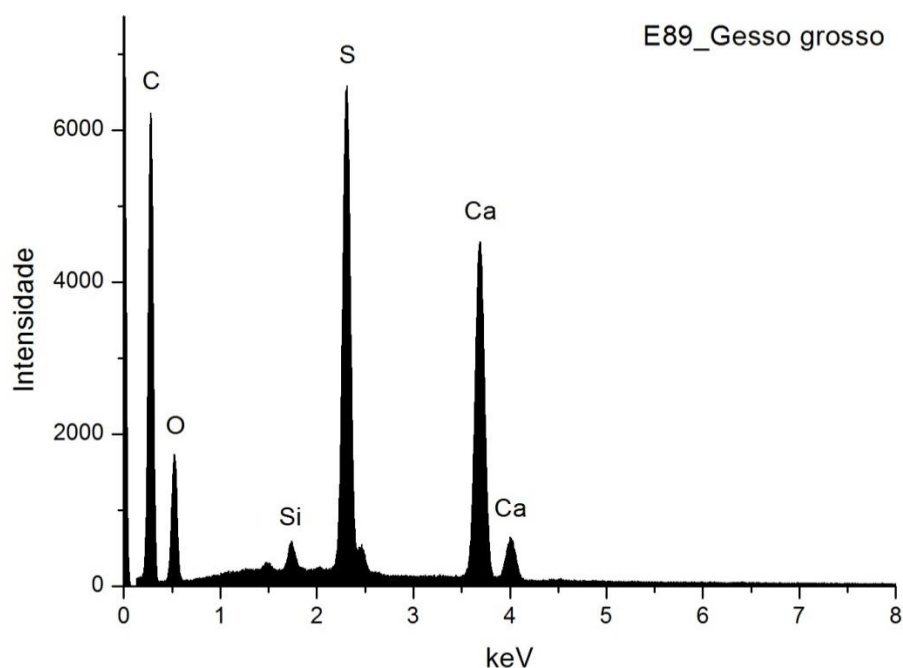


Fig. A I. 111 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	At norm 100% Ca/S
Wt %	15,67	11,16	0,47	
Wt norm 100%	11,83	8,42	0,36	
At norm 100%	4,41	3,92	0,19	1,12

Tabela A I. 44 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

A presença de Si sugere a presença de silicatos na forma de impureza, provavelmente de quartzo.

## E89\_ ESD\_GESSO FINO

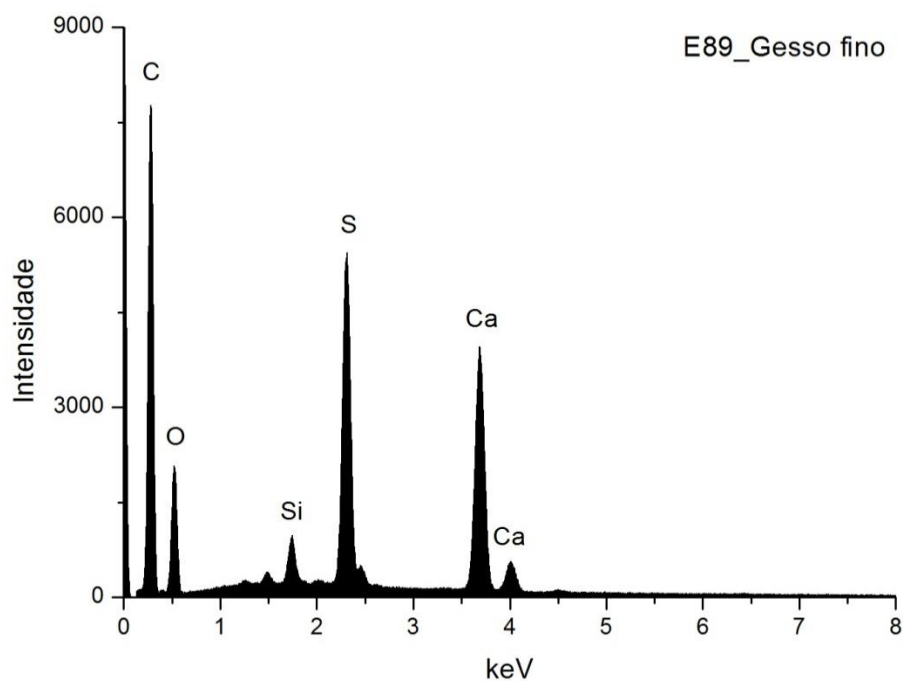


Fig. A I. 112 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

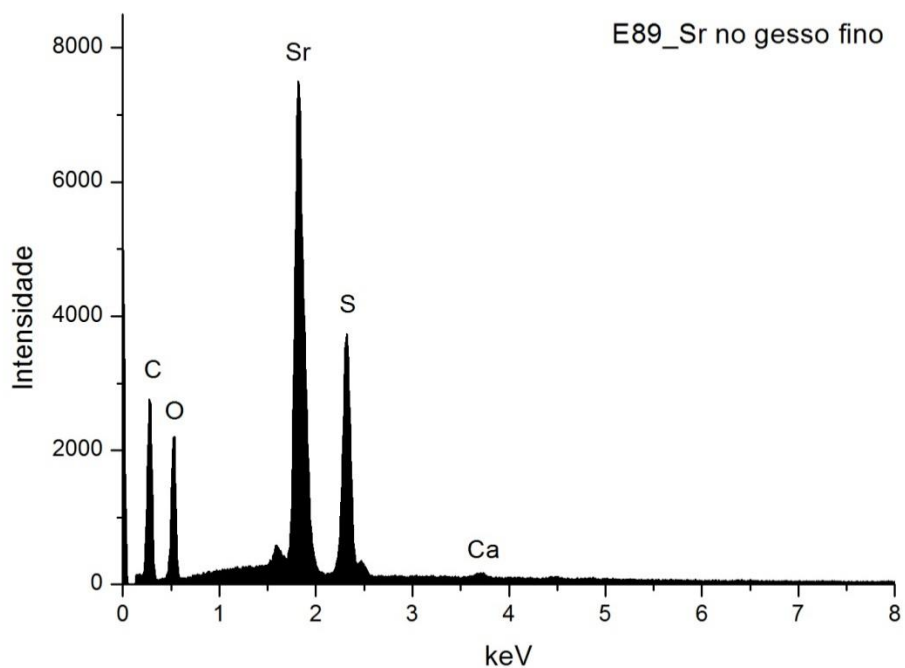
	Ca	S	Si	At norm 100% Ca/S
Wt %	11,25	8,62	0,90	
Wt norm 100%	8,94	6,84	0,71	
At norm 100%	3,23	3,10	0,37	1,04

Tabela A I. 45 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere a presença de apenas sulfato de cálcio diidratado na camada de preparação.

A presença de Si sugere a presença de silicatos na forma de impureza, provavelmente de quartzo.

# **E89\_ EDS\_PARTICULA DE SULFATO DE ESTRONCIO NO GESSO FINO**



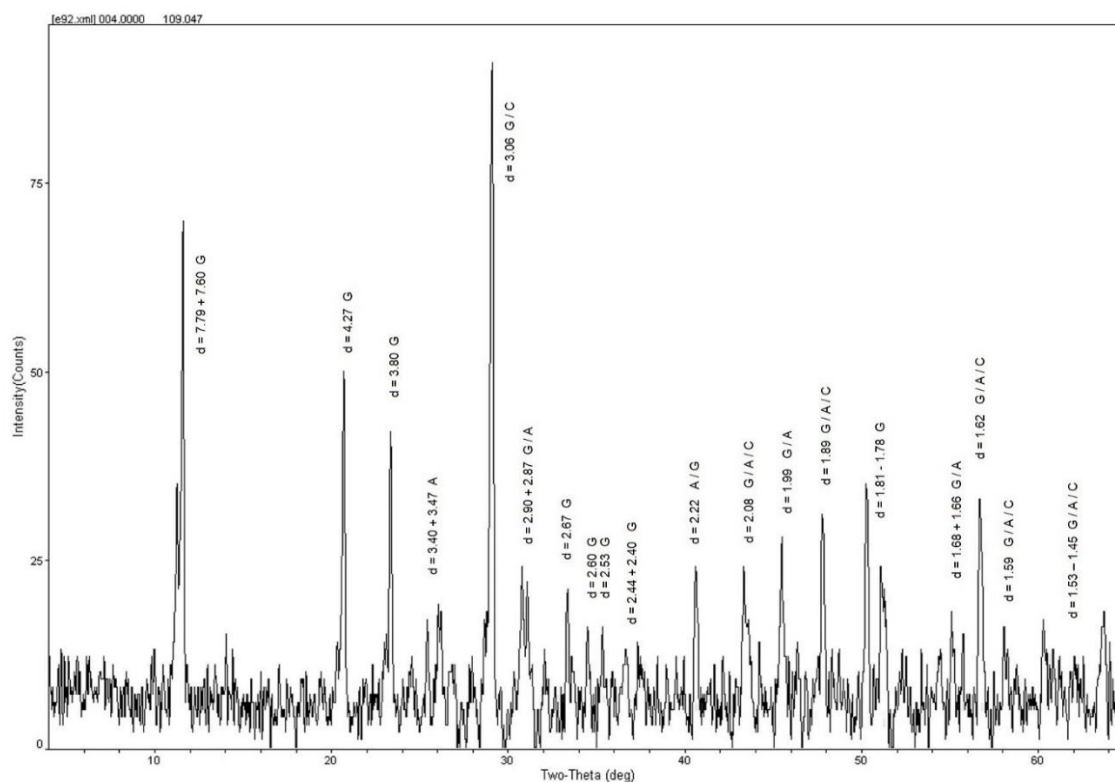
**Fig. A I. 113 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de gesso.**

	Sr	S	Ca	At norm 100% Sr/S
<b>Wt %</b>	31,74	10,62	0,29	
<b>Wt norm 100%</b>	23,15	7,75	0,22	
<b>At norm 100%</b>	4,59	4,20	0,09	1,09

**Tabela A I. 46 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Evidencia-se a presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das amostras analisadas.

## E89\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 114 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## E89\_EDS\_BOLO

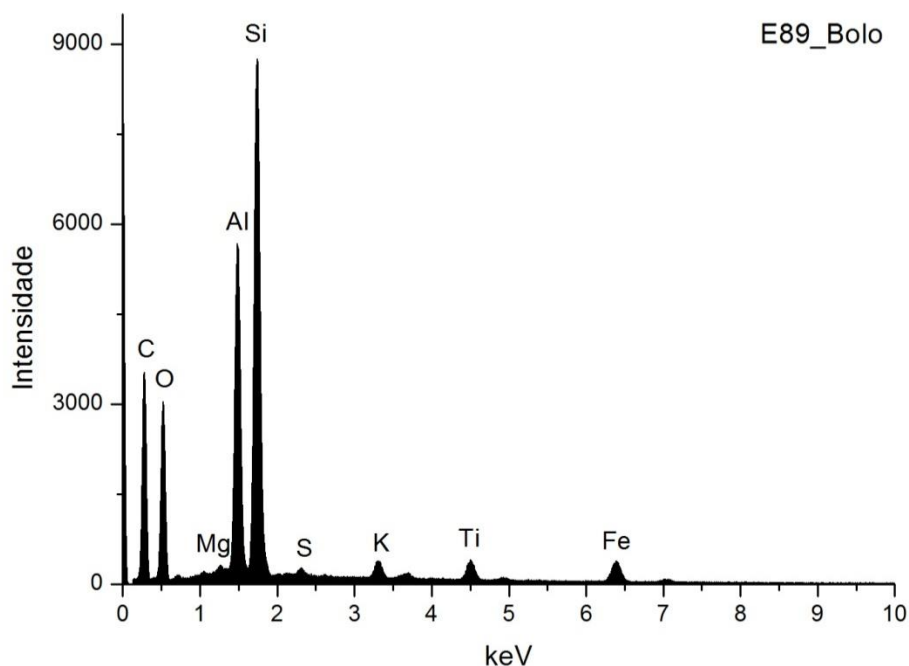


Fig. A I. 115 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	14,34	9,73	3,26	0,23	0,77	1,72	0,18	
<b>Wt norm 100%</b>	13,19	8,95	3,00	0,21	0,71	1,58	0,16	
<b>At norm 100%</b>	7,39	5,22	0,84	0,13	0,29	0,52	0,08	0,71

Tabela A I. 47 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg sugere a presença de esmectite.

Não foi detetado Ca.

## E89\_EDS\_OURO

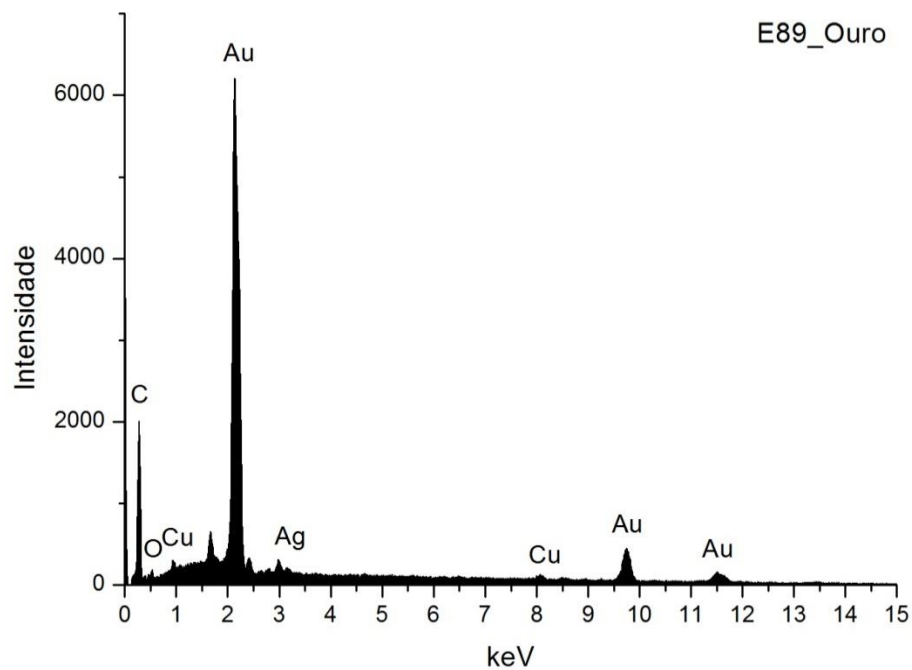


Fig. A I. 116 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	92,9	4,6	2,5	22,29

Tabela A I. 48 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.



## MATOSINHOS

### IGREJA DO BOM JESUS MATOSINHOS RETÁBULO-MOR

TALHA – 1726-1727 (Luís Pereira da Costa e Ambrósio Coelho)

DOURAMENTO E POLICROMIA – 1731-1733 (Bento de Sousa e Caetano de Sousa Coutinho;  
João Lopes da Maia e José Lopes)

(Brandão 1986, 65-73; 74-79; 227-238)



Fig. A I. 117

Retábulo em talha dourada e policromada, estilisticamente de transição do barroco nacional para o joanino.

Apresenta planta dinâmica, côncava, de um corpo e três tramos, definidos por quartelões com atlantes de capitel coríntio, assentes sobre plintos misulados de atlantes.

Pilastras exteriores adossadas, decoradas com painéis relevados, encimados por entablamento interrompido para abertura da boca de cena da tribuna. A tribuna é revestida com painéis entalhados, com gramática decorativa de cariz vegetalista. Ao centro da tribuna surge a imagem de Cristo Crucificado, acompanhado por imagem da Virgem e de São João Evangelista.

Ático com remate em frontão interrompido, contracurvado, decorado por aletas, anjos, enrolamentos vegetalistas e encimados por cartelas de acantos, concheados, anjos e plumas.

Toda a estrutura retabular assenta sobre banco de plintos paralelepípedicos misulados e pilastras de acantos, com presença de sacrário ao centro.

Mesa de altar paralelepípedica, com frontal profusamente decorado em baixo relevo, dividido por sanefa e sebastos a ladear o painel central.

Toda a composição evidencia acentuado domínio da técnica e vasto conhecimento do repertório decorativo.

Medidas gerais máximas:  
8,50 m x 6,00 m.

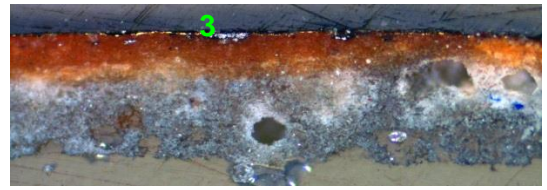


## E28\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



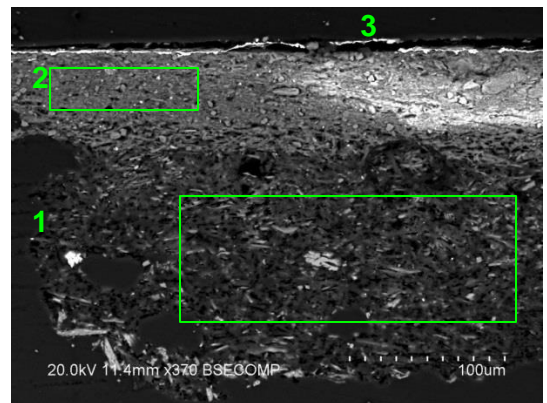
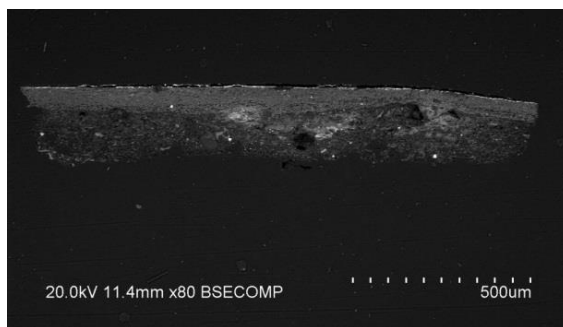
**Fig. A I. 118 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea.
- 2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada, com algumas partículas pretas;



**Fig. A I. 119 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 120 e A I. 121 - SEM - BSE, ampliações de 80 x e 370 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 75 a 110  $\mu\text{m}$ . As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).
- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 40 a 75  $\mu\text{m}$ .
- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E28\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

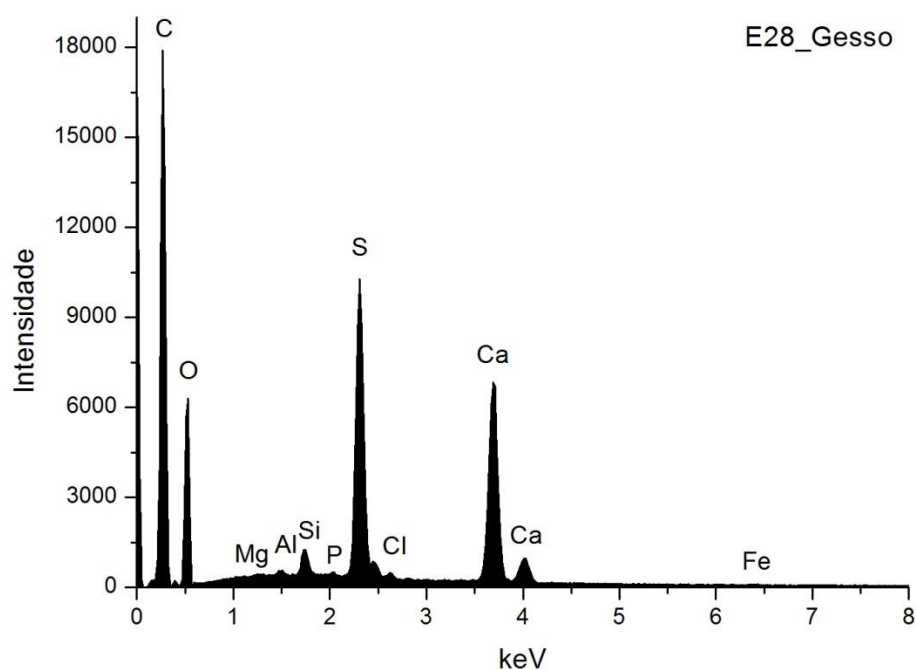


Fig. A I. 122 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	At norm 100% Ca/S
Wt %	11,38	8,55	0,63	0,17	0,15	0,14	0,23	0,21	
Wt norm 100%	7,47	5,61	0,41	0,11	0,10	0,09	0,15	0,14	
At norm 100%	2,66	2,49	0,21	0,06	0,06	0,04	0,04	0,06	1,07

Tabela A I. 49 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o sulfato estará presente apenas na forma de sulfato na camada de preparação.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E28\_ EDS\_ SULFATO DE ESTRONCIO NO GESSO

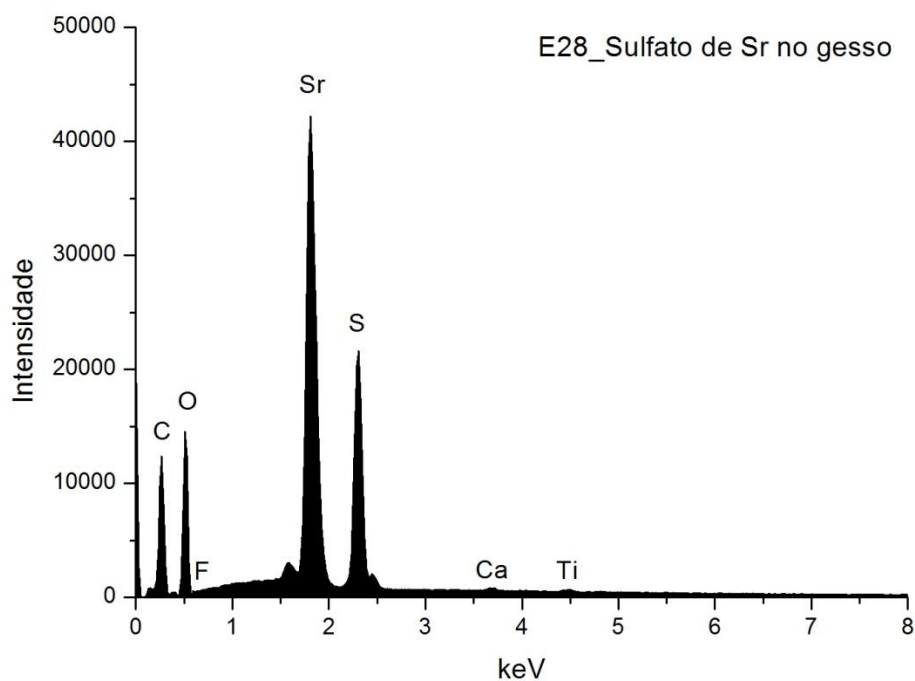


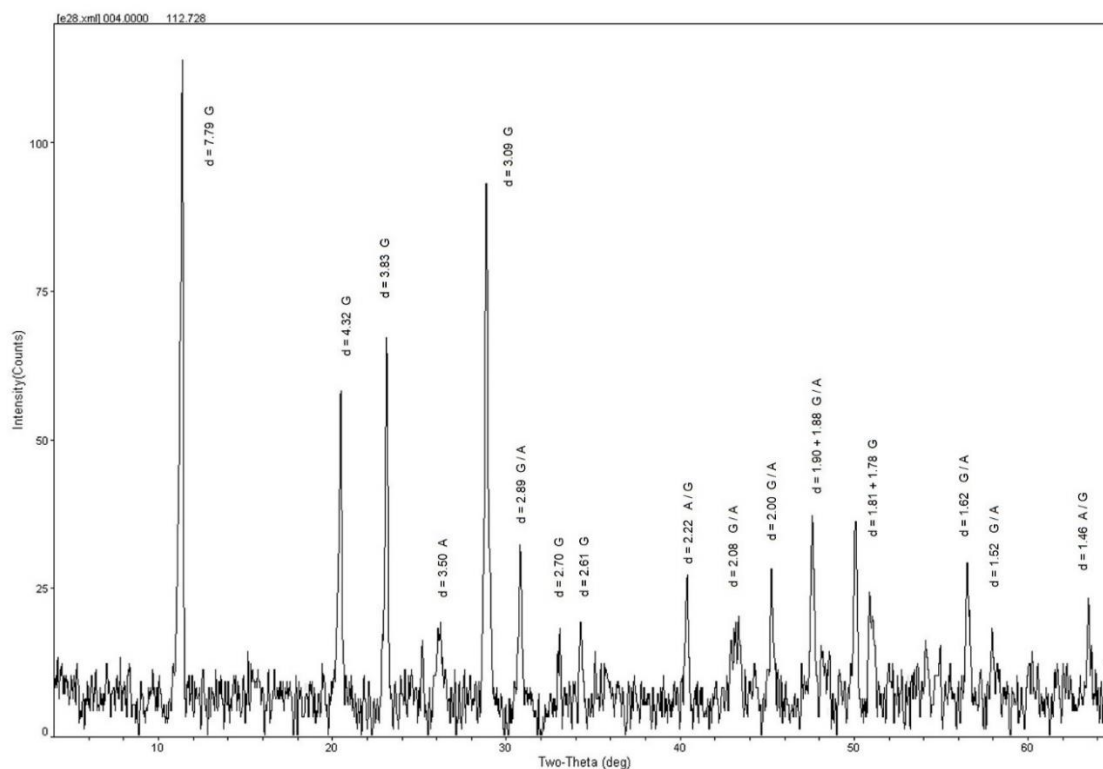
Fig. A I. 123 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de gesso.

	Sr	S	F	At norm 100% Sr/S
<b>Wt %</b>	37,28	11,57	1,13	
<b>Wt norm 100%</b>	24,77	7,69	0,75	
<b>At norm 100%</b>	5,06	4,30	0,71	1,18

Tabela A I. 50 - Tabela com os resultados da quantificação.

Evidencia-se a presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das amostras analisadas.

## E28\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 124 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G) e anidrite (A), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado) não identificadas no corte englobado em resina. Não se deteta calcite, embora seja possível a sua ocorrência em baixa concentração.

## E28\_ EDS\_BOLO

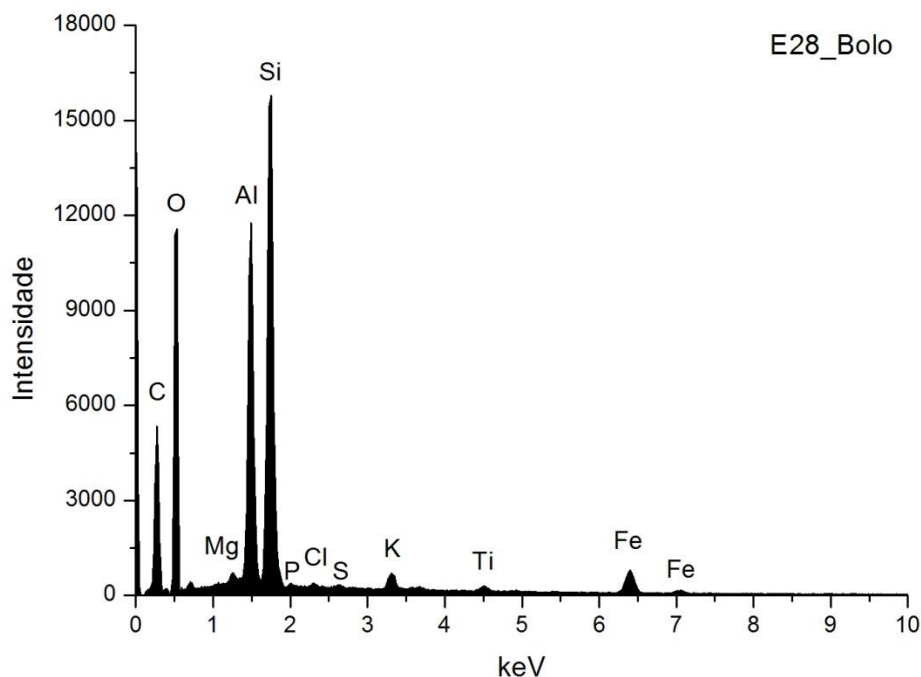


Fig. A I. 125 – Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	S	Cl	P	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	14,96	11,90	4,30	0,8	1,23	0,51	0,16	0,15	0,13	
<b>Wt norm 100%</b>	12,10	9,62	3,48	0,65	0,99	0,41	0,13	0,12	0,10	
<b>At norm 100%</b>	7,04	5,83	1,02	0,43	0,42	0,14	0,06	0,05	0,05	0,83

Tabela A I. 51 – Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atómica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg sugere a presença de esmectite.

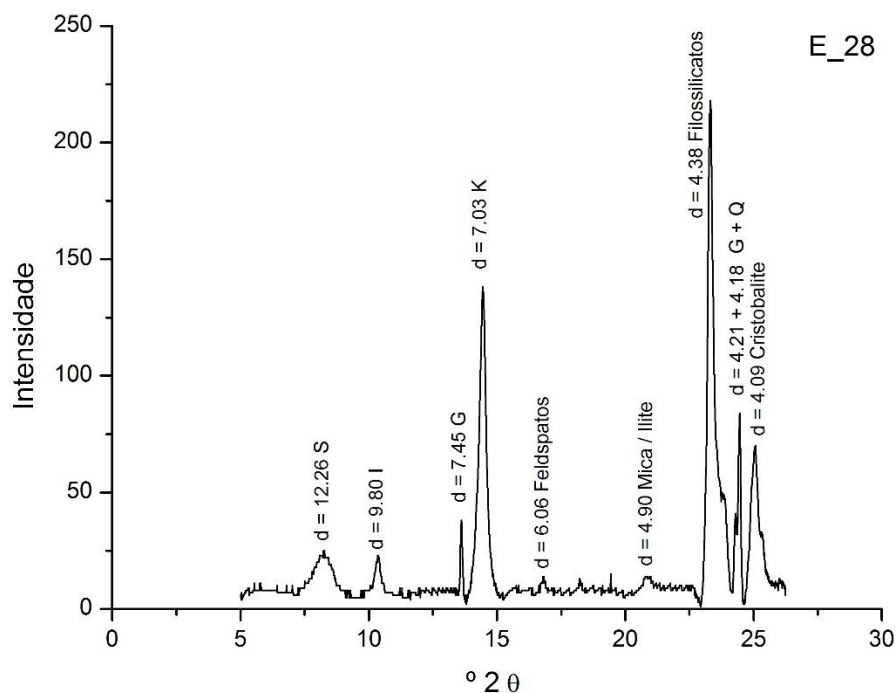


Fig. A I. 126 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	88	8	4

Tabela A I. 52 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E28\_ EDS\_OURO

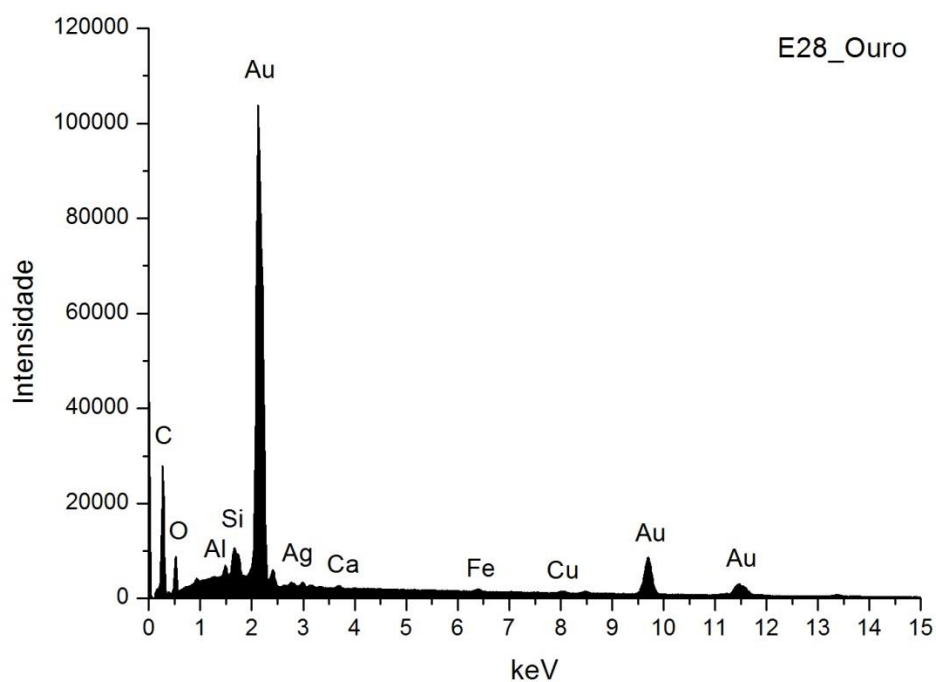


Fig. A I. 127 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	94,9	4,4	0,7	22,78

Tabela A I. 53 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E29\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



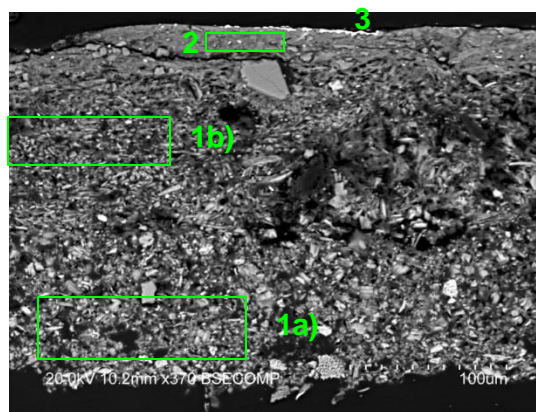
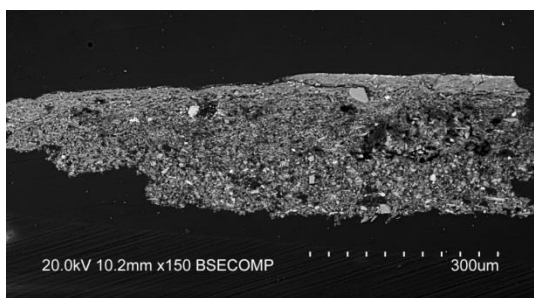
**Fig. A I. 128 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e vermelhas.
- 2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada.



**Fig. A I. 129 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 130 e A I. 131 - SEM - BSE, ampliações de 80 x e 370 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM. Neste caso parece evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso), embora a granulometria seja menos irregular do que a observado em camadas de gesso grosso de outras obras. Espessura média de 100  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura média de 110  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência menos homogênea do que a camada de bolo da amostra E28 recolhida da mesma obra. Espessura média de 30  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.



## E29\_ EDS\_GESSO GROSSO

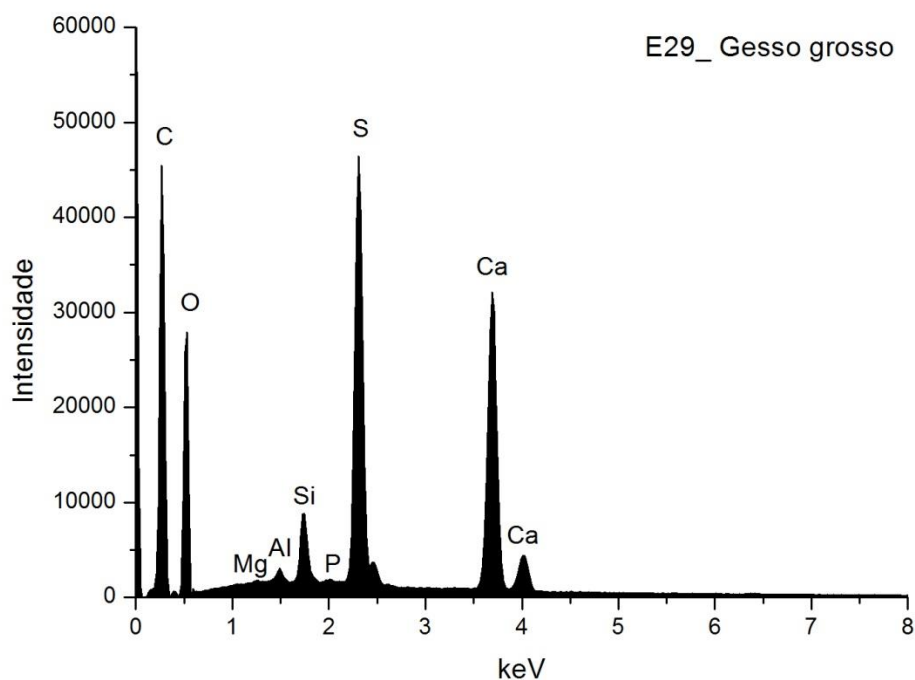


Fig. A I. 132 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,31	10,81	1,43	0,41	0,23	0,17	
<b>Wt norm 100%</b>	10,08	7,11	0,94	0,27	0,15	0,11	
<b>At norm 100%</b>	3,77	3,33	0,50	0,15	0,09	0,05	1,13

Tabela A I. 54 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E29\_ EDS\_GESSO FINO

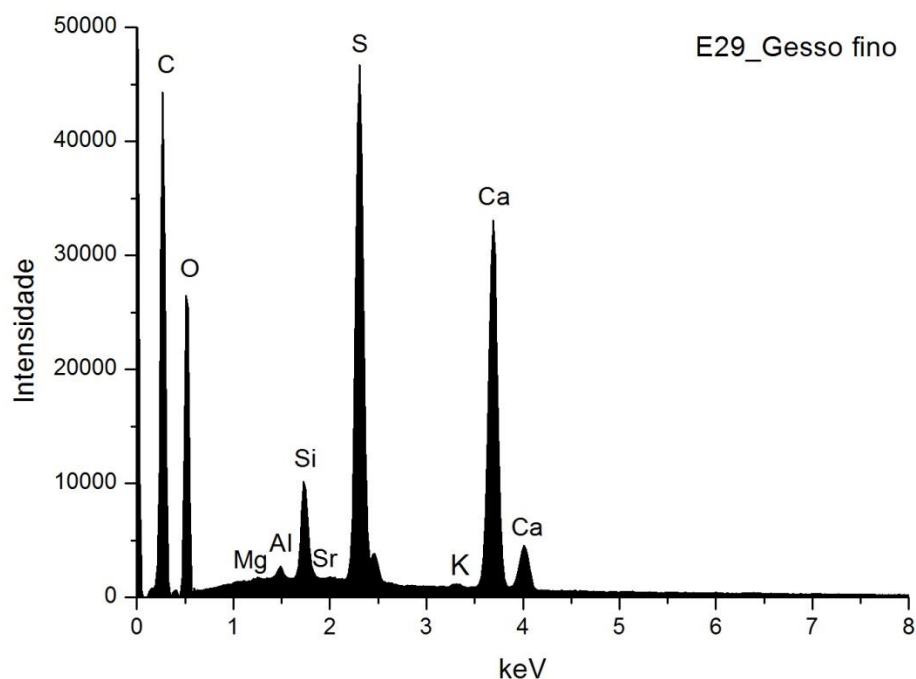


Fig. A I. 133 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,10	11,41	0,66	1,52	0,32	0,23	0,17	
<b>Wt norm 100%</b>	11,93	8,45	0,49	1,13	0,24	0,17	0,12	
<b>At norm 100%</b>	4,66	4,13	0,09	0,63	0,14	0,11	0,05	1,13

Tabela A I. 55 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr estará presente na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos e minerais argilosos.

## E29\_ EDS\_BOLO

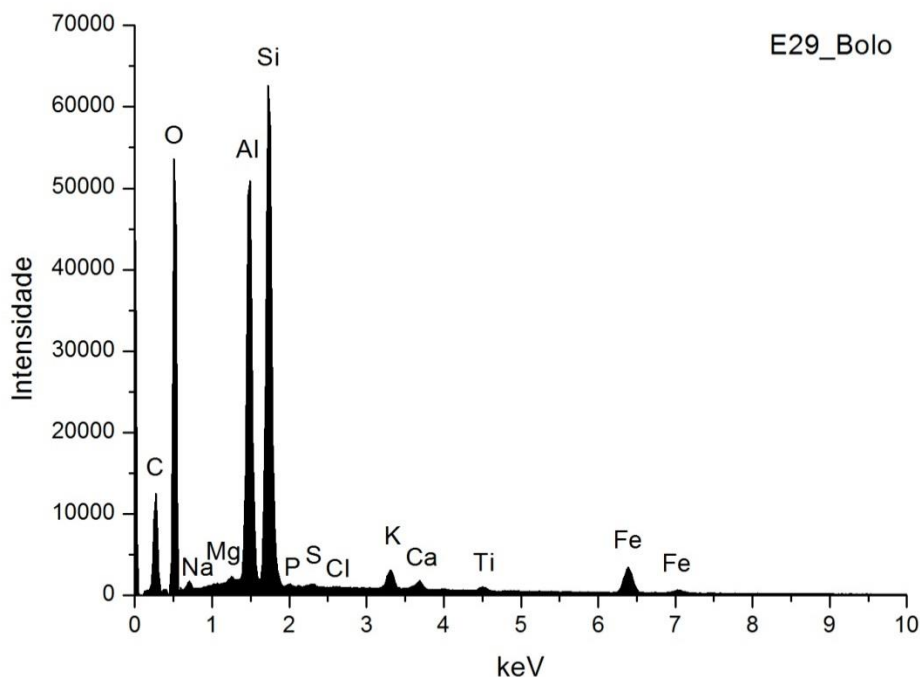


Fig. A I. 134 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	15,30	13,68	4,80	0,51	1,18	0,55	0,42	0,42	0,10	
<b>Wt norm 100%</b>	15,11	13,51	4,73	0,51	1,16	0,55	0,42	0,41	0,10	
<b>At norm 100%</b>	9,64	8,97	1,52	0,37	0,53	0,24	0,32	0,15	0,06	0,93

Tabela A I. 56 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

A presença de Pb pode corresponder a uma contaminação da camada cromática presente na área adjacente ao ponto de onde foi recolhida a amostra.

## E29\_ EDS\_OURO

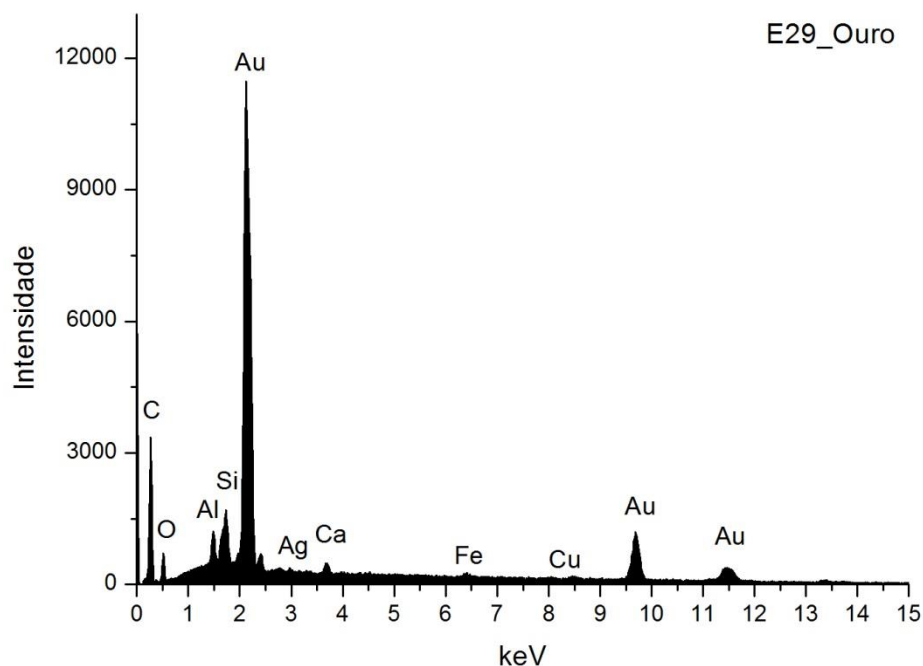


Fig. A I. 135 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	96,3	2,4	1,3	23,11

Tabela A I. 57 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## MATOSINHOS

### IGREJA DO BOM JESUS MATOSINHOS PAINÉIS DA CAPELA MOR – *FLAGELAÇÃO DE CRISTO*

TALHA – 1726-1727 (Luís Pereira da Costa e Ambrósio Coelho)

DOURAMENTO E POLICROMIA – 1731-1733 (Bento de Sousa e Caetano de Sousa Coutinho; João Lopes da Maia e José Lopes)

(Brandão 1986, 65-73; 74-79; 227-238)



Fig. A I. 136

Revestimento parietal em talha dourada e policromada, estilisticamente correspondente ao período de transição entre o barroco nacional e o joanino.

Apresenta oito cenas da Paixão de Cristo representadas em painéis de baixo-relevo, dourados e policromados, distribuídos em séries de quatro em cada uma das paredes laterais da capela-mor.

O revestimento parietal tem estrutura plana, com painéis figurativos separados por pilastras compósitas, delineados por moldura de festões simples e com diversos tipos de frontão: curvo e/ou de aletas/volutas. As pilastras assentam sobre plintos misulados com atlantes que definem espaço de painéis de gramática decorativa vegetalista, com representação de acantos, enrolamentos e anjos. Estas mísulas têm ainda a função de suportar anjos tocheiros.

O segundo e quinto registos correspondem a duas janelas. Evidencia-se o painel da *Flagelação* selecionado para este estudo.

Os painéis são definidos por moldura de festões simples, de cantos inferiores cortados, interrompido por enrolamentos com remate em frontão curvo e pequena cartela ao centro ladeada por dois anjos assentes sobre arranque do arco. São ladeados por duas pilastras relevadas, de capitel compósito, e quarteladas.

Todo o revestimento parietal evidencia grande domínio de execução técnica e conhecimento do repertório decorativo.

Medidas gerais máximas de cada painel (sem moldura): 1,60 m x 1,20 m.



## E19\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



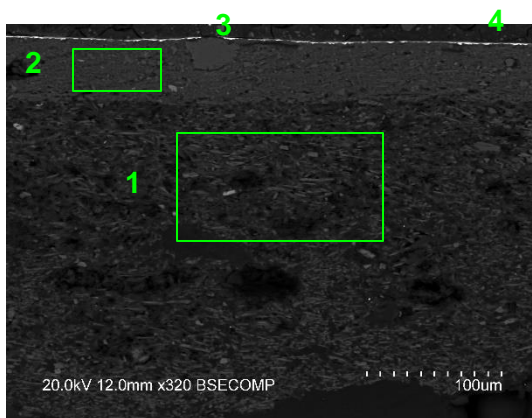
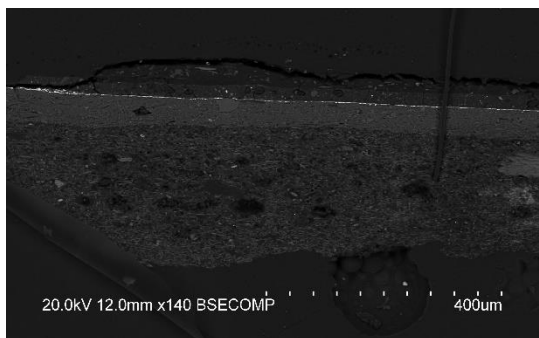
**Fig. A I. 137 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 138 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.
- 4 – camada de tinta castanha aplicada sobre o ouro.



**Figs. A I. 139 e A I. 140 - SEM - BSE, ampliações de 140 x e 320 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 175 a 240 µm. As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 40 a 50 µm.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – camada de tinta castanha aplicada sobre o ouro.

## E19\_EDS\_ PREPARAÇÃO BRANCA

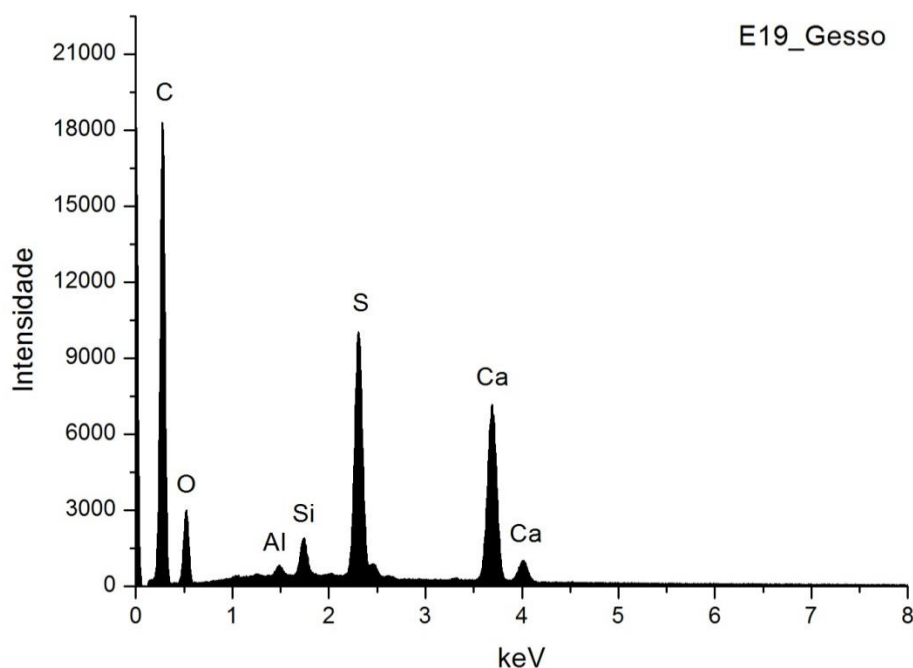


Fig. A I. 141 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	11,80	7,58	0,82	0,24	
Wt norm 100%	8,87	5,70	0,61	0,18	
At norm 100%	3,13	2,51	0,31	0,09	1,25

Tabela A I. 58 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## E19\_ EDS\_PARTICULA DE SULFATO DE ESTRONCIO NO GESSO

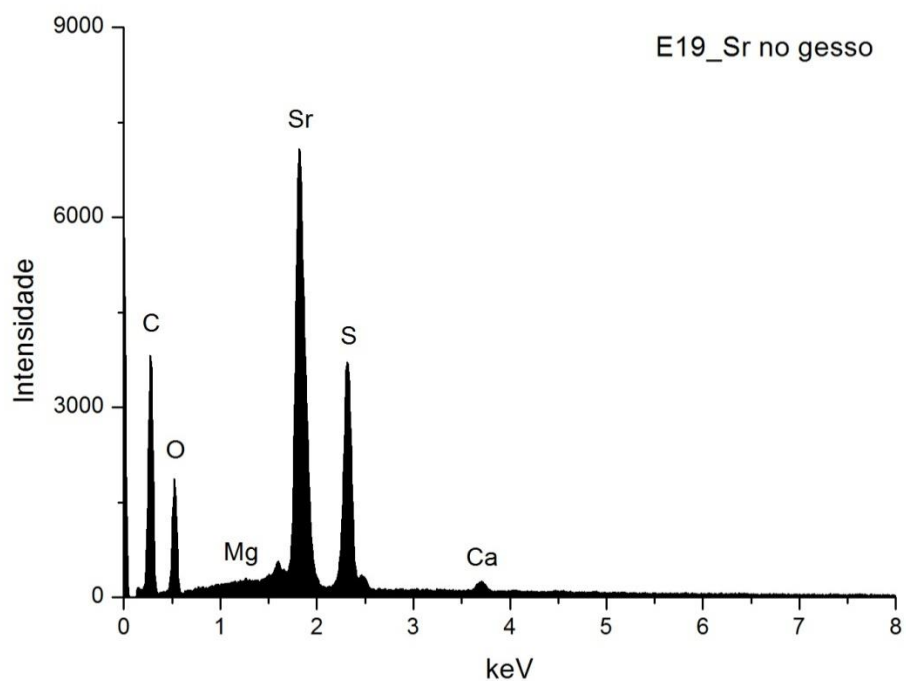


Fig. A I. 142 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de sulfato de cálcio.

	Sr	S	Ca	Mg	At norm 100% Sr/S
Wt %	28,11	9,73	0,69	0,11	
Wt norm 100%	20,47	7,08	0,50	0,08	
At norm 100%	3,86	3,64	0,21	0,06	1,06

Tabela A I. 59 - Tabela com os resultados da quantificação.

Evidencia-se a presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das amostras analisadas.



## E19\_ EDS\_BOLO

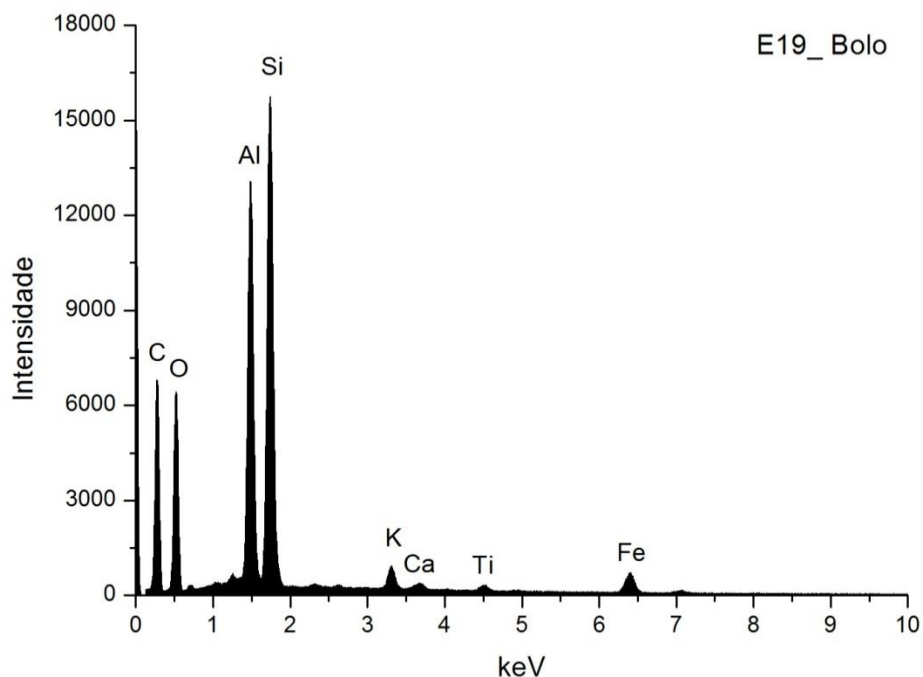


Fig. A I. 143 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	K	Ca	Ti	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	13,43	11,86	3,13	1,08	0,37	0,49	
<b>Wt norm 100%</b>	11,07	9,77	2,58	0,89	0,31	0,40	
<b>At norm 100%</b>	6,13	5,63	0,72	0,35	0,12	0,13	0,92

Tabela A I. 60 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Ca poderá estar ainda associado à presença de carbonatos.

## E19\_EDS\_OURO

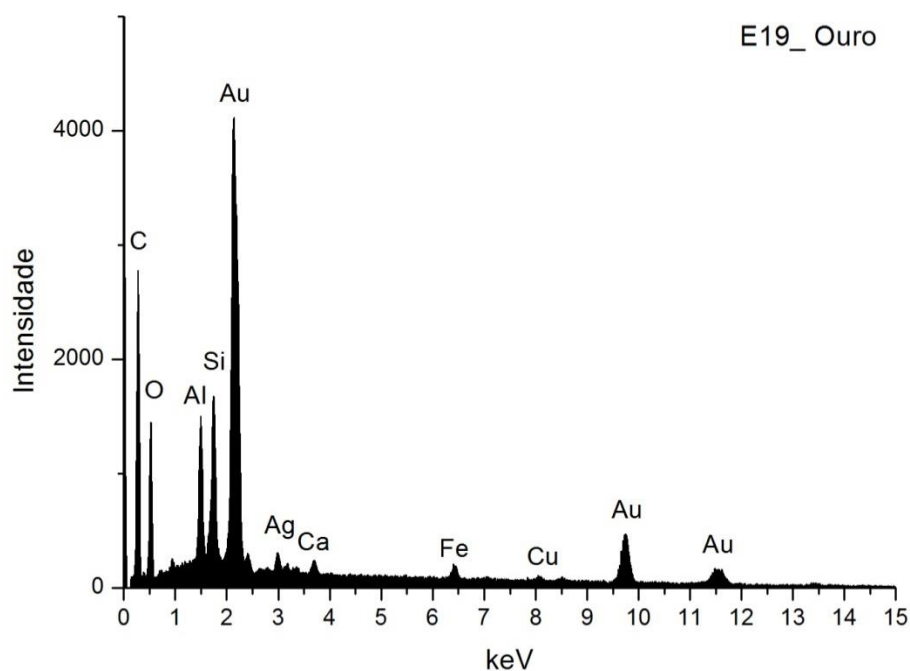


Fig. A I. 144 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	94,3	4,7	1,0	22,63

Tabela A I. 61 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E20\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



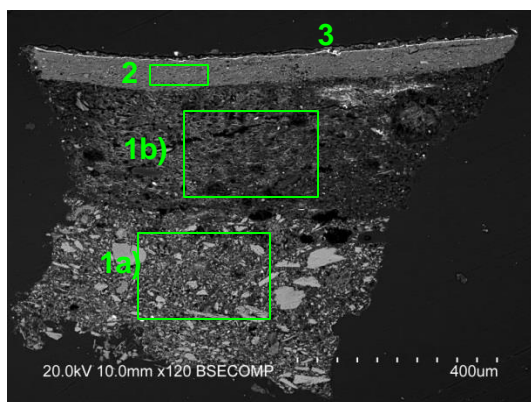
**Fig. A I. 145 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**  
1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea. Apresenta algumas acastanhadas e partículas pretas.

2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 146 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Fig. A I. 147 - SEM - BSE, ampliação de 120 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM.

Neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 310 a 360  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 230 a 280  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 50 a 60  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E20\_EDS\_GESSO GROSSO

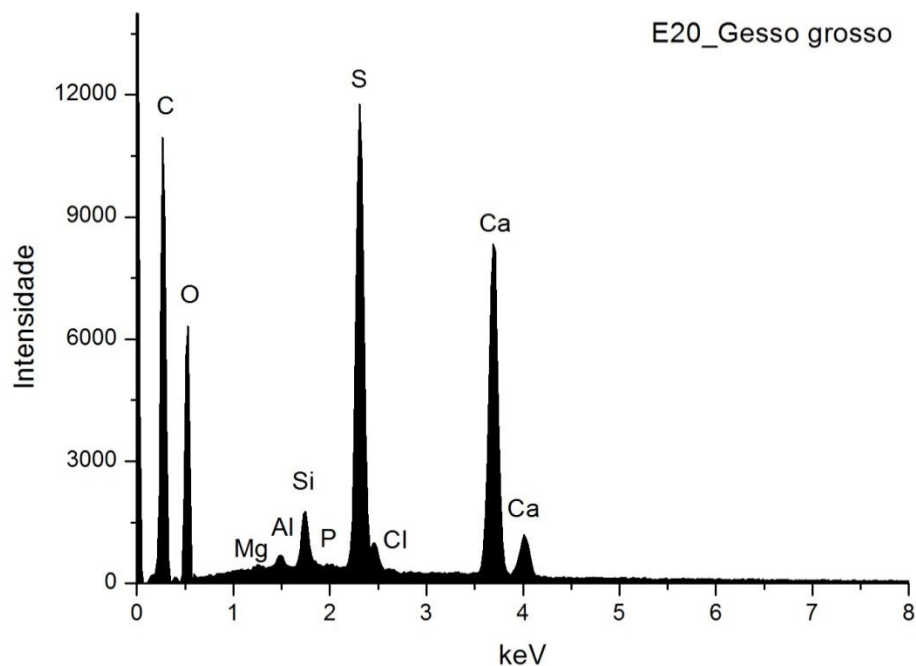


Fig. A I. 148 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Cl	At norm 100% Ca/S
Wt %	15,28	11,02	1,13	0,35	0,16	0,17	0,12	
Wt norm 100%	10,63	7,66	0,78	0,24	0,11	0,11	0,08	
At norm 100%	3,99	3,60	0,42	0,14	0,07	0,06	0,03	1,11

Tabela A I. 62 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E20\_EDS\_GESSO FINO

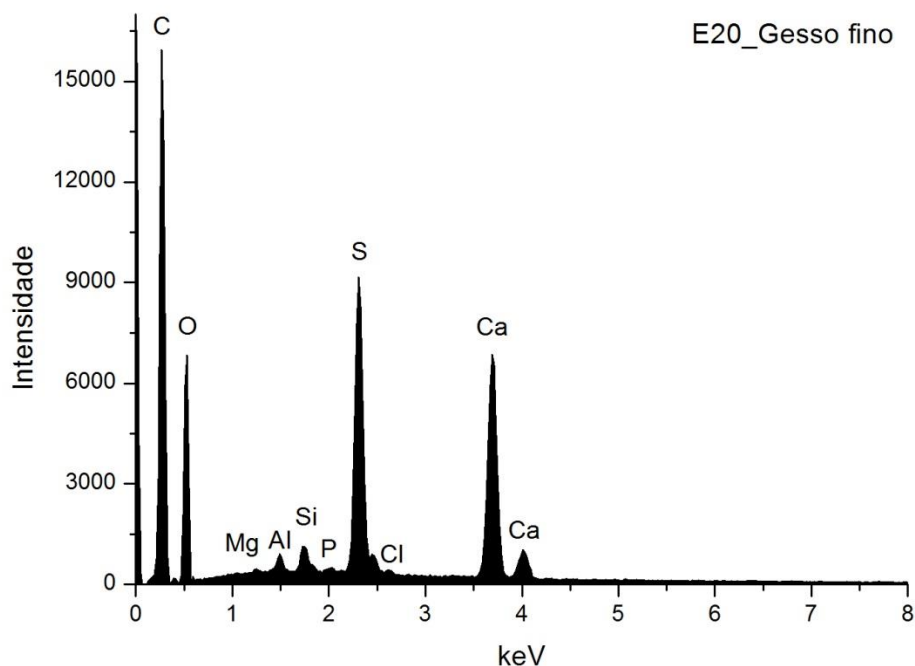


Fig. A I. 149 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	10,76	8,09	0,61	0,44	0,13	0,15	0,18	
<b>Wt norm 100%</b>	7,51	5,65	0,42	0,30	0,09	0,11	0,13	
<b>At norm 100%</b>	2,69	2,53	0,22	0,16	0,05	0,05	0,05	1,06

Tabela A I. 63 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atómica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E20\_EDS\_PARTICULA DE SULFATO DE ESTRONCIO NO GESSO

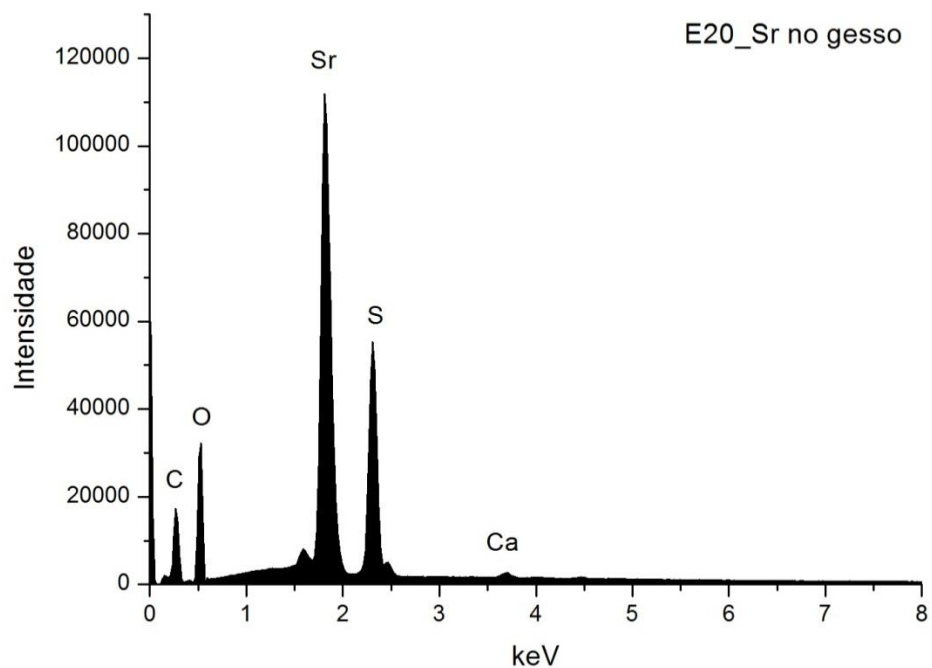


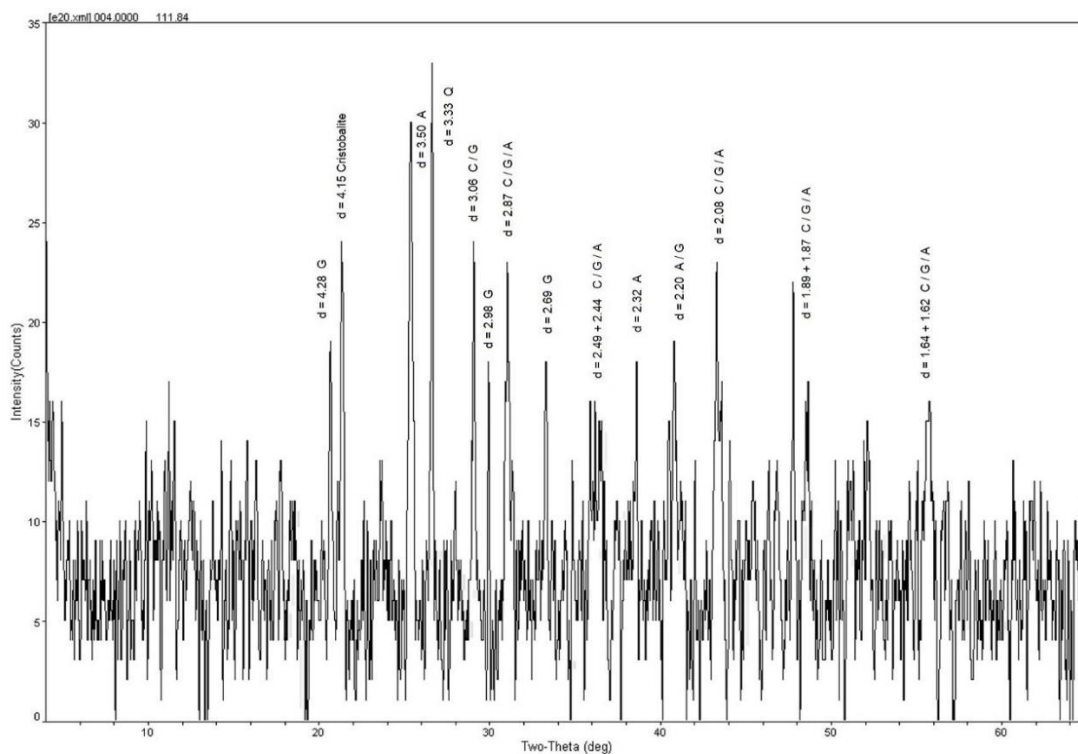
Fig. A I. 150 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de sulfato de cálcio.

	Sr	S	Ca	At norm 100% Sr/S
Wt %	42,03	13,29	0,44	
Wt norm 100%	30,61	9,68	0,31	
At norm 100%	6,91	5,97	0,16	1,16

Tabela A I. 64 - Tabela com os resultados da quantificação.

Evidencia-se a presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das amostras analisadas.

## E20\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 151 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A), calcite (C) e quartzo (Q), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado), tal como sugerido pela forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite e o quartzo estarão presentes sob a forma de impurezas.

## E20\_EDS\_BOLO

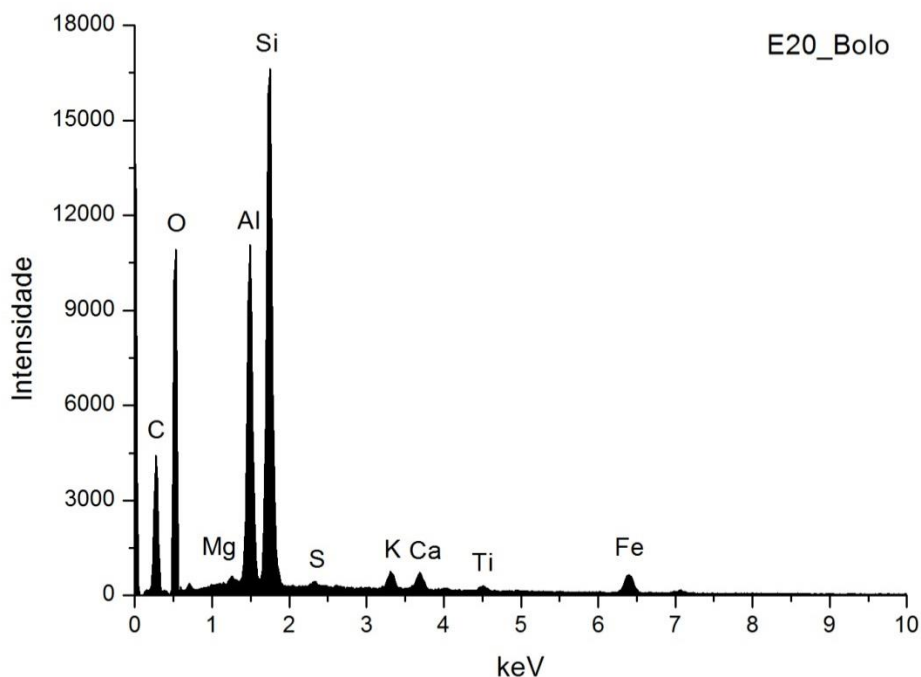


Fig. A I. 152 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	14,22	10,25	3,28	0,41	0,91	1,05	0,46	0,31	
<b>Wt norm 100%</b>	13,44	9,69	3,10	0,39	0,86	1,00	0,44	0,29	
<b>At norm 100%</b>	7,90	5,93	0,92	0,26	0,36	0,41	0,15	0,15	0,75

Tabela A I. 65 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.



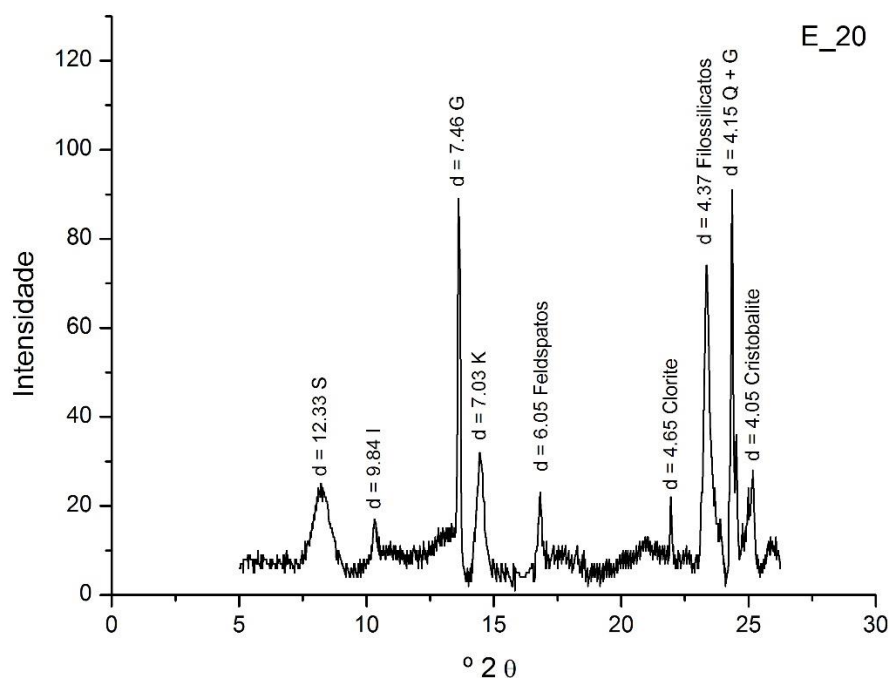


Fig. A I. 153 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE	CLORITE
	46	23	25	6

Tabela A I. 66 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I), esmectite (S) e clorite. Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E20\_EDS\_OURO

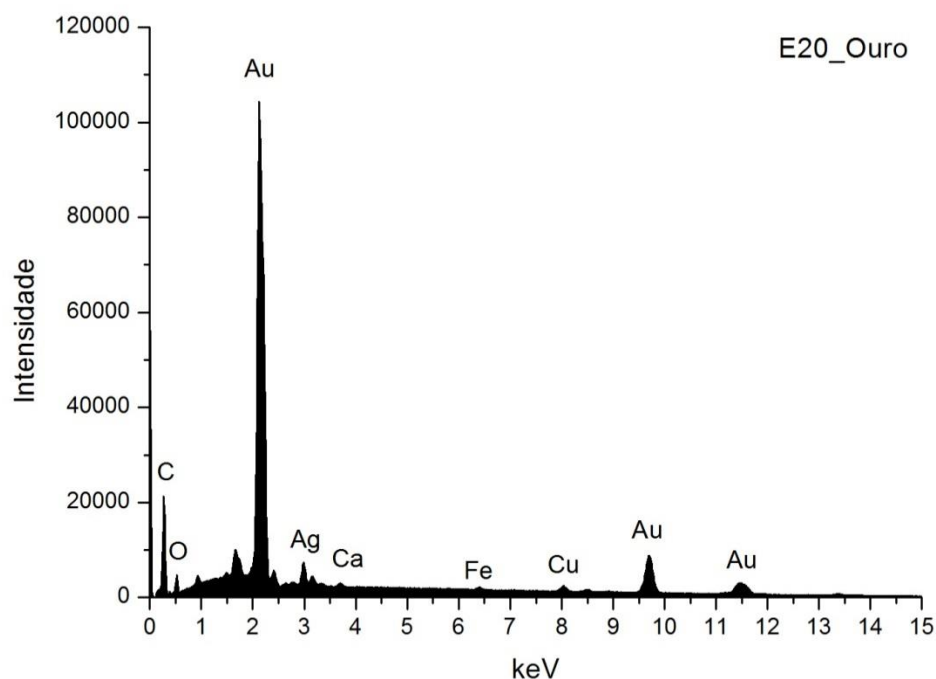


Fig. A I. 154 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	85,2	11,3	3,6	20,44

Tabela A I. 67 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## PORTO

### SÉ PATRIARCAL RETÁBULO-MOR

**TALHA – 1727-1729** (Desenho de Santos Pacheco ou Claude Laprade?; talha de Miguel Francisco da Silva e Luís Pereira da Costa)

**DOURAMENTO – 1729 – 1731**  
(talha por José Salutin; esculturas por Claude Laprade)

(Brandão 1986, 81-87; 118-121; 163-166)

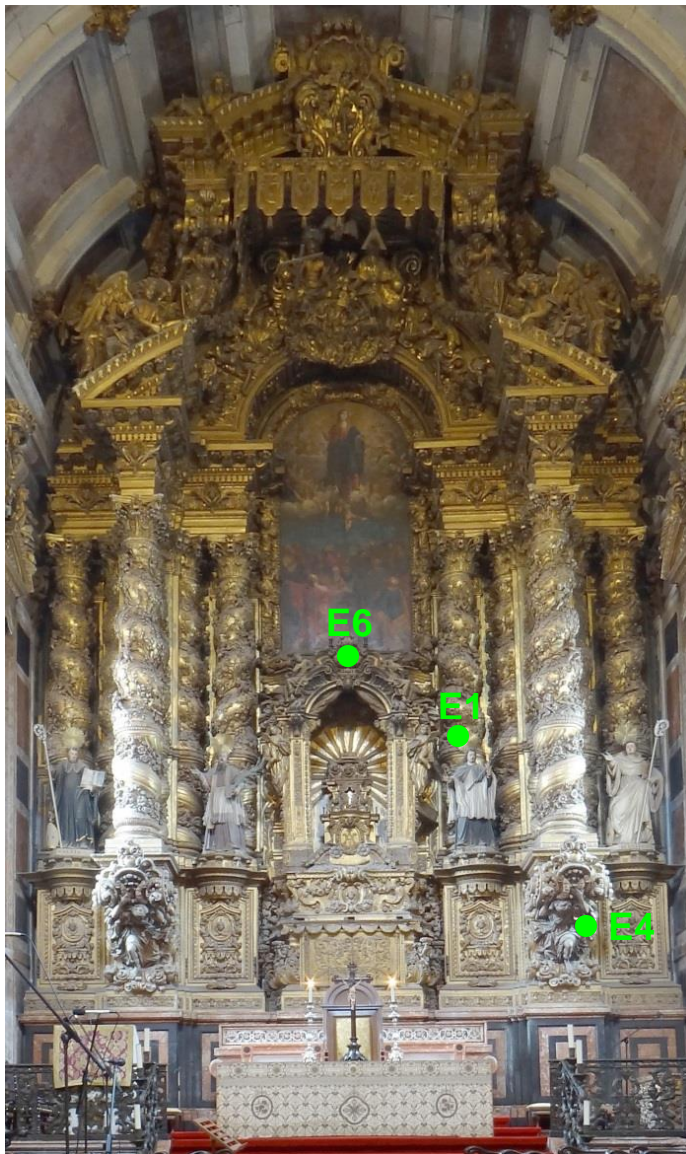


Fig. A I. 155

Retábulo de planta movimentada, predominantemente côncava. Apresenta um tramo e um corpo, ladeado por eixo de cinco colunas salomónicas, percorridas por espira fitomórfica em toda a superfície, assentes sobre plintos paralelepípedicos de gramática vegetalista e geométrica, com mísulas para colocação de imagens.

Abaixo desta estrutura surge o banco do embasamento em cantaria.

Os plintos das duas colunas centrais, que avançam em relação a toda a estrutura da composição, apresentam na sua decoração mísulas em quartelão com decoração vegetalista e atlantes.

No nível inferior do tramo, assente sobre o banco e ladeado por plintos mais recuados, surge uma estrutura ligeiramente paralelepípedica, com remate em lambrequins e encimado por cartela de acantos e volutas. No nível intermédio surge uma pequena tribuna com camarim reduzido, definido por pilastras com ornatos vegetalistas e encimado por arco de volta perfeita com aletas e cartela. O camarim é ladeado por anjos que prendem falso drapeado a abrir em boca de cena. Na base da tribuna existe um sacrário de pequenas dimensões. Sobre este surge uma segunda tribuna que termina acima do entablamento, em arco de volta perfeita, para a colocação de tela com a representação de Nossa Senhora da Assunção. A pintura é enquadrada pelo frontão interrompido, ladeado por dois anjos que olham na direção da cartela de grandes dimensões com representação de Santíssima Trindade que remata o arco da segunda tribuna. A cartela rodeia-se de acantos, aletas e anjos que descrevem movimentos sinuosos.

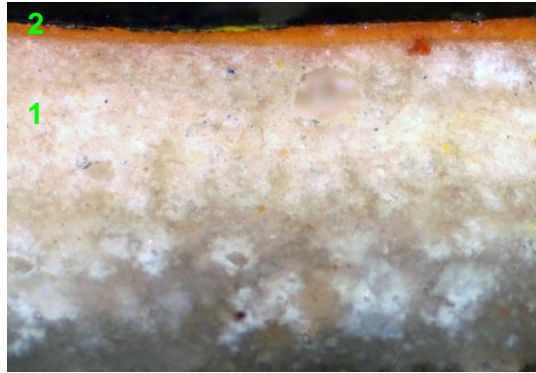
A estrutura retabular é rematada por baldaquino de grandes dimensões, com lambrequins, assente sobre dois quartelões misulados com atlantes e com cartela de acantos ao centro.

O retábulo da Sé do Porto terá sido o primeiro exemplar executado na cidade segundo os padrões estéticos do barroco romano (período joanino ou barroco final). Identifica-se neste exemplar a influência de tratados como o de Andrea Pozzo, nomeadamente na introdução de colunas salomónicas verdadeiras e de uma gramática decorativa mais variada e movimentada comparativamente com o período anterior.

Medidas gerais máximas:

19,5 m x 10,60 m.

## E1\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



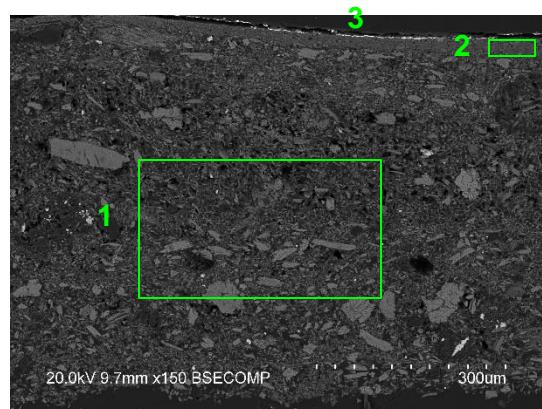
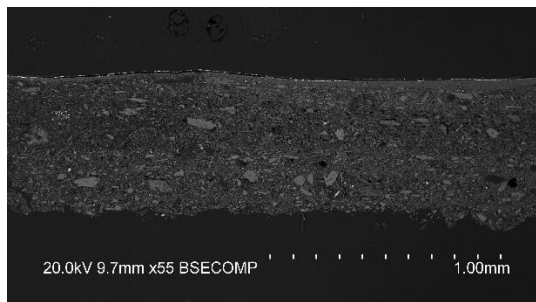
**Fig. A I. 156 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e vermelhas.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 157 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 158 e A I. 159 - SEM - BSE, ampliações de 55 x e 150 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usada uma mistura das formas anidra e diidratada. Camada heterogênea, com vazios e partículas de dimensão variável. Espessura de 540 a 600  $\mu\text{m}$ .  
As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).
- 2 – Camada compacta, de aspecto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 15 a 30  $\mu\text{m}$ .
- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E1\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

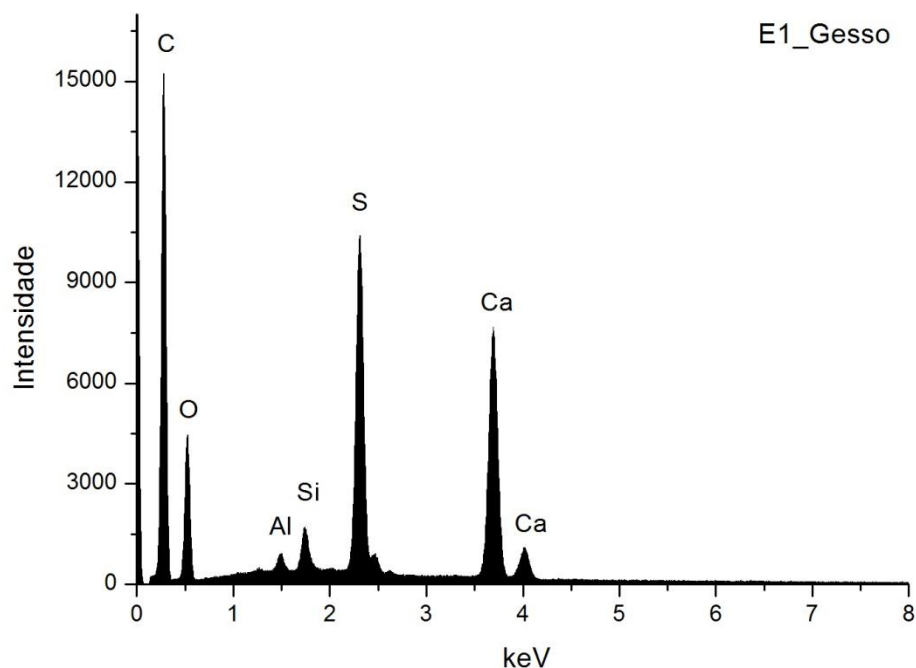


Fig. A I. 160 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

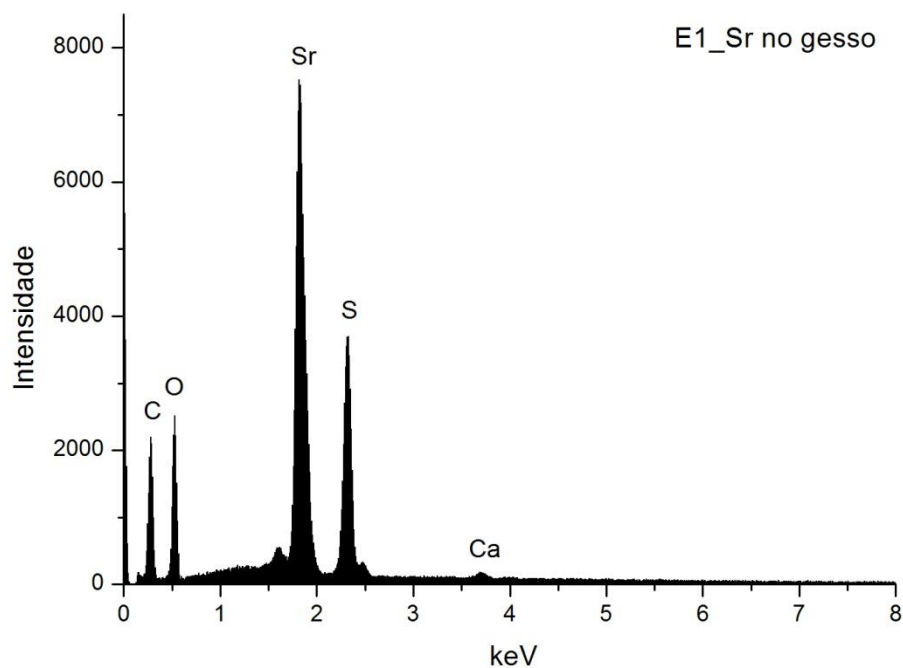
	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	12,08	8,91	0,88	0,44	
Wt norm 100%	8,83	6,51	0,65	0,32	
At norm 100%	3,20	2,95	0,33	0,17	1,09

Tabela A I. 68 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca estará presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## E1\_ PARTÍCULA DE SULFATO DE ESTRONCIO NO GESSO



**Fig. A I. 161 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de sulfato de cálcio.**

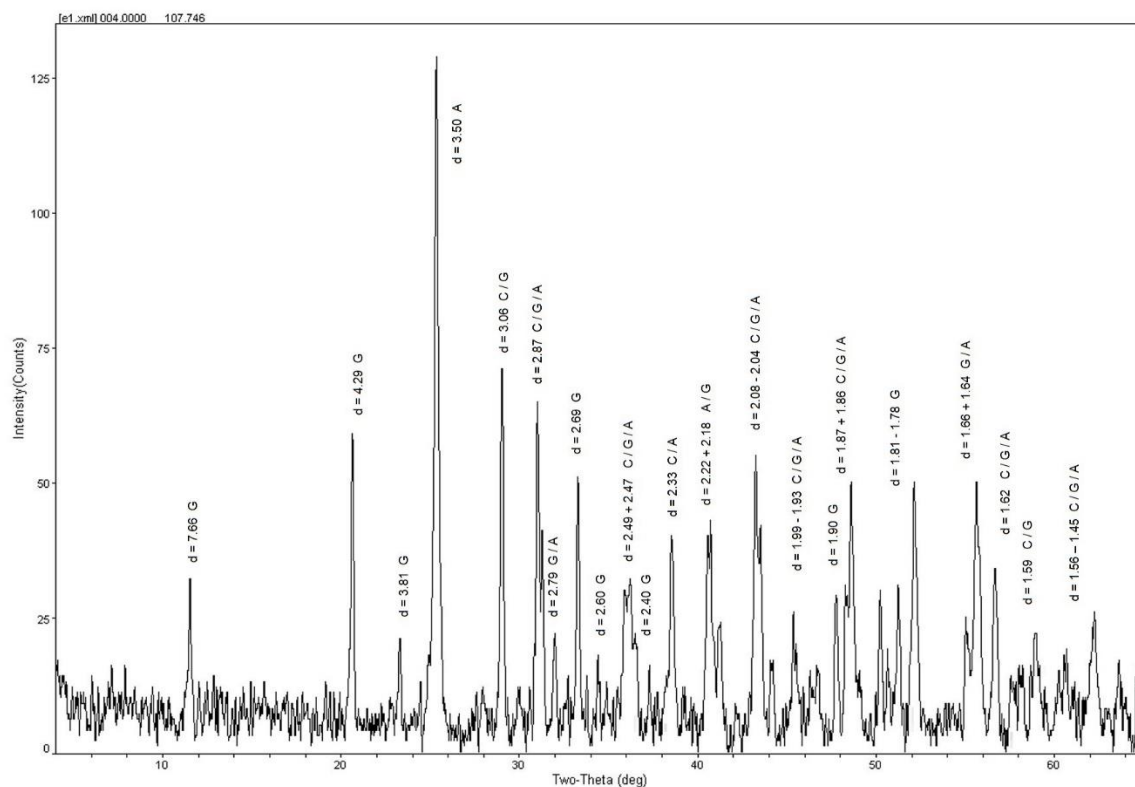
	Sr	S	Ca	At norm 100% Sr/S
<b>Wt %</b>	32,49	11,09	0,47	
<b>Wt norm 100%</b>	25,03	8,54	0,36	
<b>At norm 100%</b>	5,19	4,84	0,16	1,07

**Tabela A I. 69 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Evidencia-se a presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das amostras analisadas.



## E1\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 162 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terá sido usada uma mistura de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.



## E1\_EDS\_BOLO

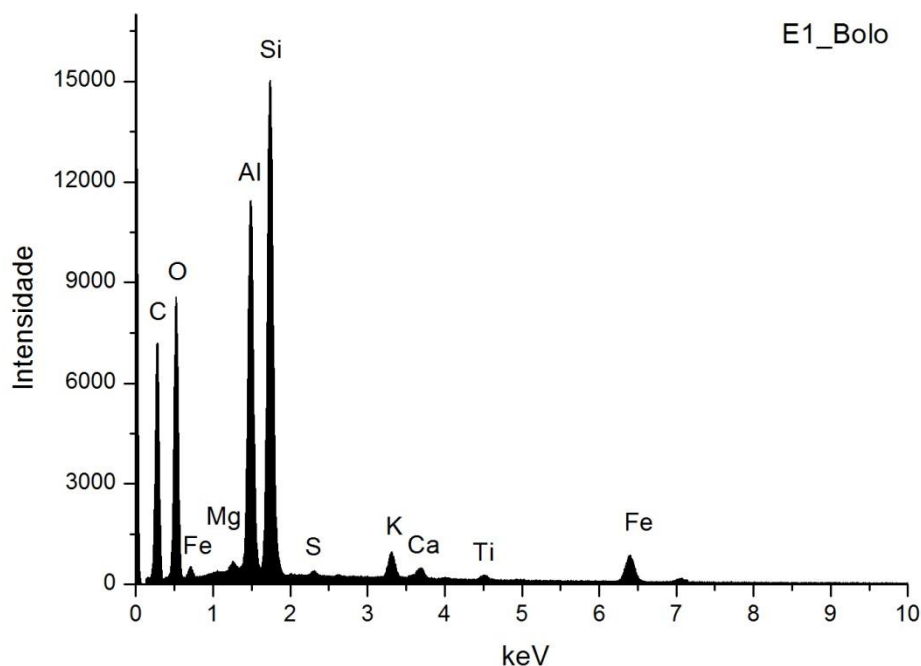


Fig. A I. 163 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	13,56	11,43	4,15	0,50	1,24	0,60	0,43	0,15	
<b>Wt norm 100%</b>	9,85	8,30	3,01	0,37	0,90	0,44	0,31	0,11	
<b>At norm 100%</b>	5,47	4,80	0,84	0,23	0,36	0,17	0,10	0,05	0,88

Tabela A I. 70 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E1\_EDS\_OURO

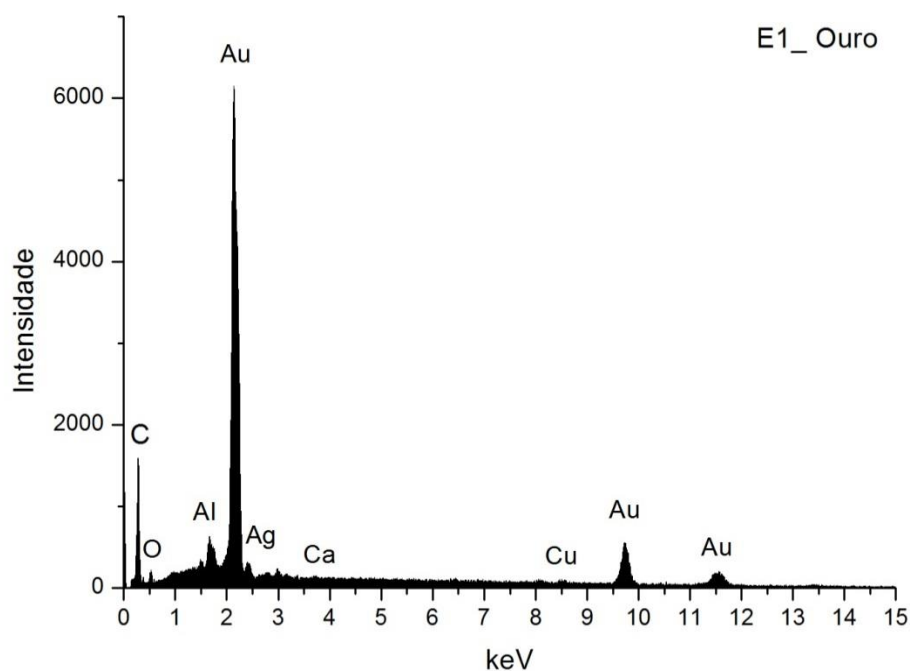


Fig. A I. 164 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	95,0	4,0	1,0	22,79

Tabela A I. 71 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

#### E4\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



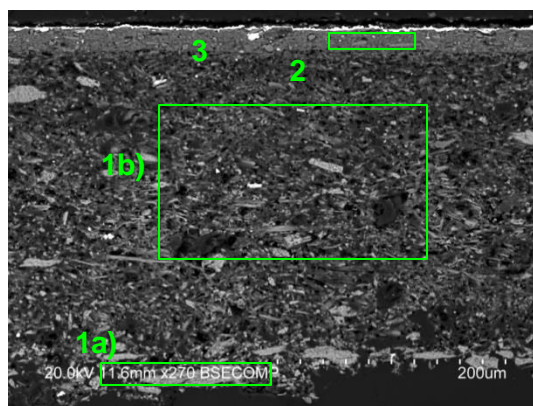
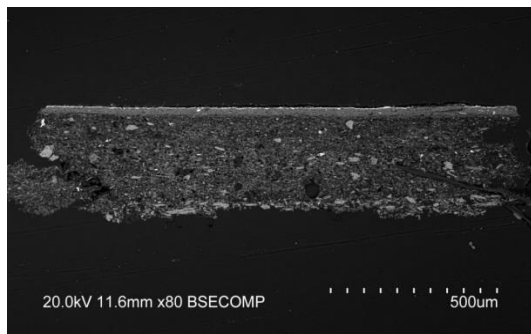
**Fig. A I. 165 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja, com algumas partículas pretas e vermelhas.



**Fig. A I. 166 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 167 e A I. 168 - SEM - BSE, ampliação de 80 x e 270 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM. Neste caso parece evidente a separação entre vestígios da camada de gesso grosso e a camada de gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 20 a 60  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente heterogênea, com vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 260 a 280  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 30 a 35  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E4\_EDS\_GESSO GROSSO

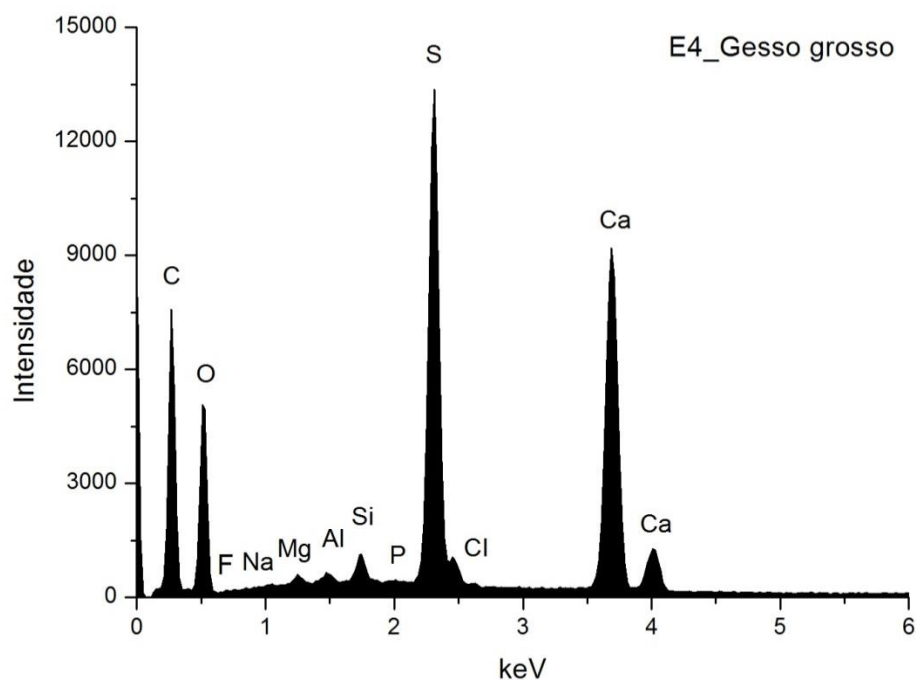


Fig. A I. 169 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Cl	Na	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,42	13,12	0,66	0,35	0,36	0,18	0,13	0,30	
<b>Wt norm 100%</b>	11,76	9,40	0,47	0,25	0,26	0,13	0,09	0,21	
<b>At norm 100%</b>	4,62	4,62	0,27	0,15	0,17	0,07	0,04	0,15	1,00

Tabela A I. 72 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E4\_EDS\_GESSO FINO

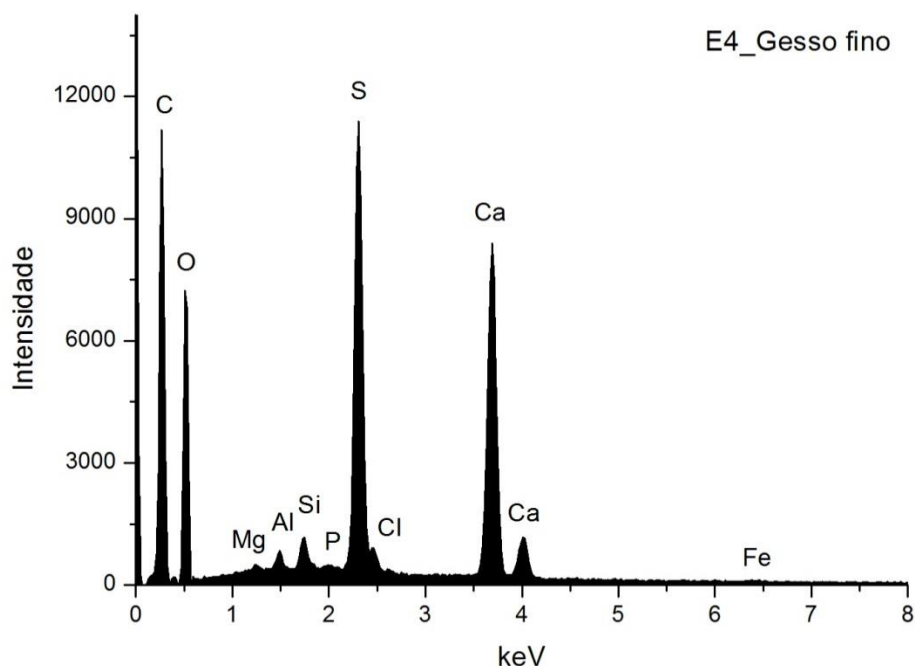


Fig. A I. 170 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

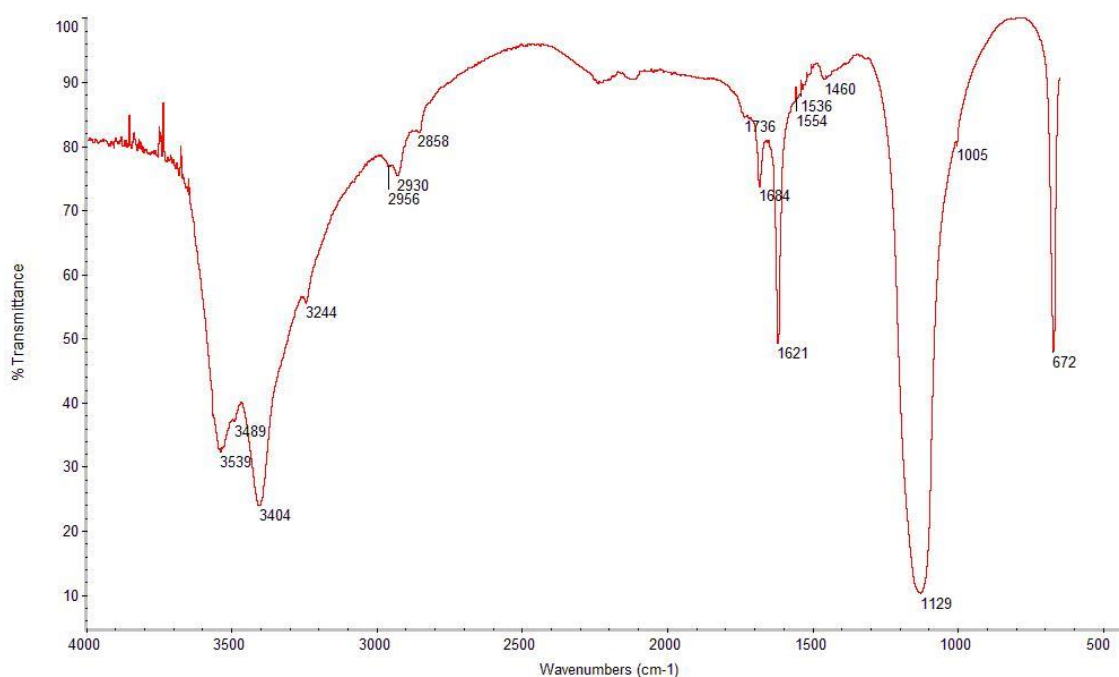
	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	13,00	10,78	0,69	0,45	0,29	0,23	0,20	0,17	
<b>Wt norm 100%</b>	9,37	7,77	0,50	0,33	0,21	0,16	0,14	0,12	
<b>At norm 100%</b>	3,52	3,65	0,27	0,18	0,13	0,08	0,04	0,05	0,97

Tabela A I. 73 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca estará presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E4\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 171 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação branca assinalada na camada 1 da imagem de PLM.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3539, 3404, 3244  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1684, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H  
1129  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$   
672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

2934  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.  
~1650  $\text{cm}^{-1}$  – amida I (banda sobreposta pelas absorções a 1621 e 1684  $\text{cm}^{-1}$ )  
1536  $\text{cm}^{-1}$  – amida II  
1460  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

### **Comentários**

A banda a 1736  $\text{cm}^{-1}$  (elongação C=O) sugere a presença de vestígios de um óleo ou de uma gordura.

## E4\_EDS\_BOLO

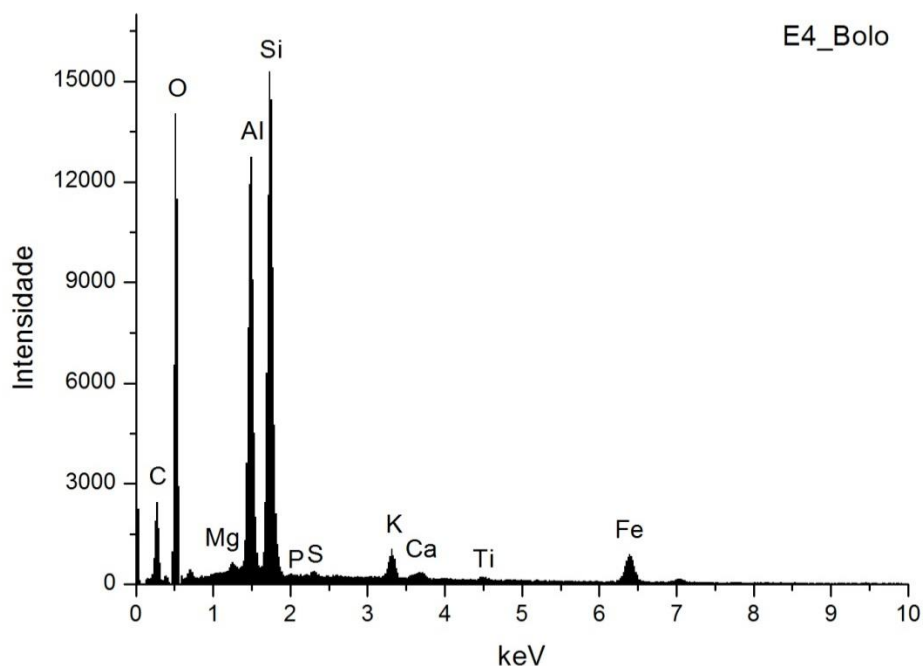


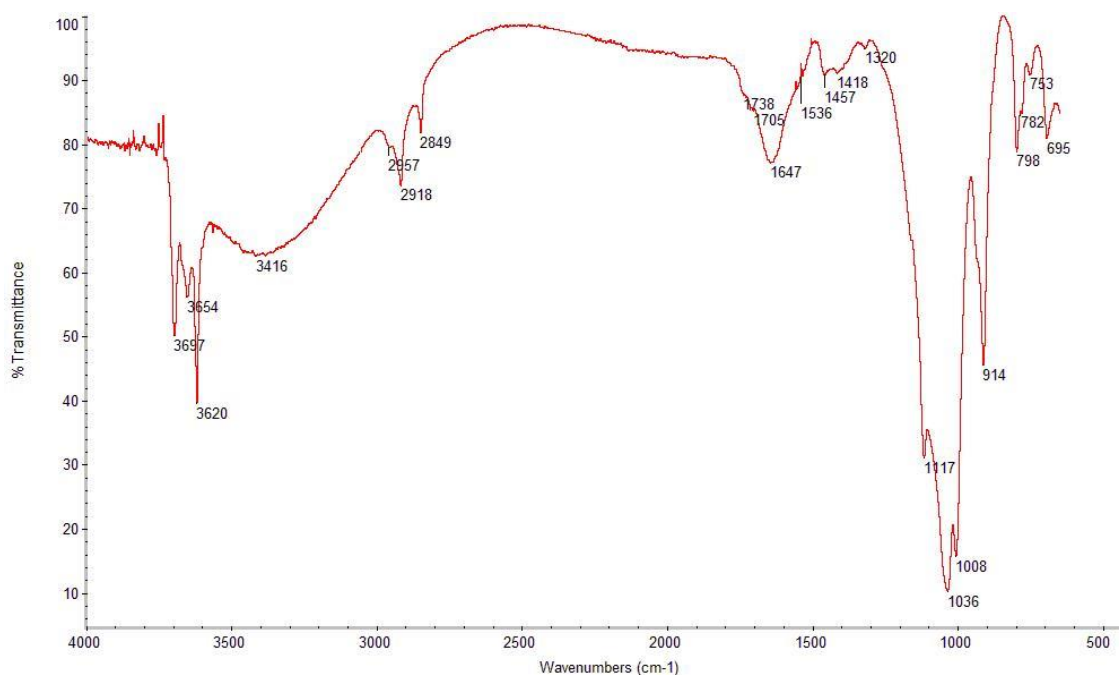
Fig. A I. 172 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	P	At norm 100% Al/Si
Wt %	16,72	14,64	5,09	0,78	1,29	0,36	0,29	0,29	0,13	
Wt norm 100%	16,46	14,41	5,01	0,77	1,27	0,35	0,29	0,28	0,13	
At norm 100%	10,79	9,83	1,65	0,58	0,60	0,16	0,11	0,16	0,08	0,91

Tabela A I. 74 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E4\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 173 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3696, 3654, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1117, 1036  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1008  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 798, 695  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O
- 753  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

#### Cola animal:

- 1647  $\text{cm}^{-1}$  – amida I
- 1536  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1457  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

#### Cera:

- 2918, 2849  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H
- 1723  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O
- 1457  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

### **Comentários**

A forma estreita das bandas 2918, 2849  $\text{cm}^{-1}$  é característica do espectro de uma cera, possivelmente com origem numa intervenção posterior ao original.



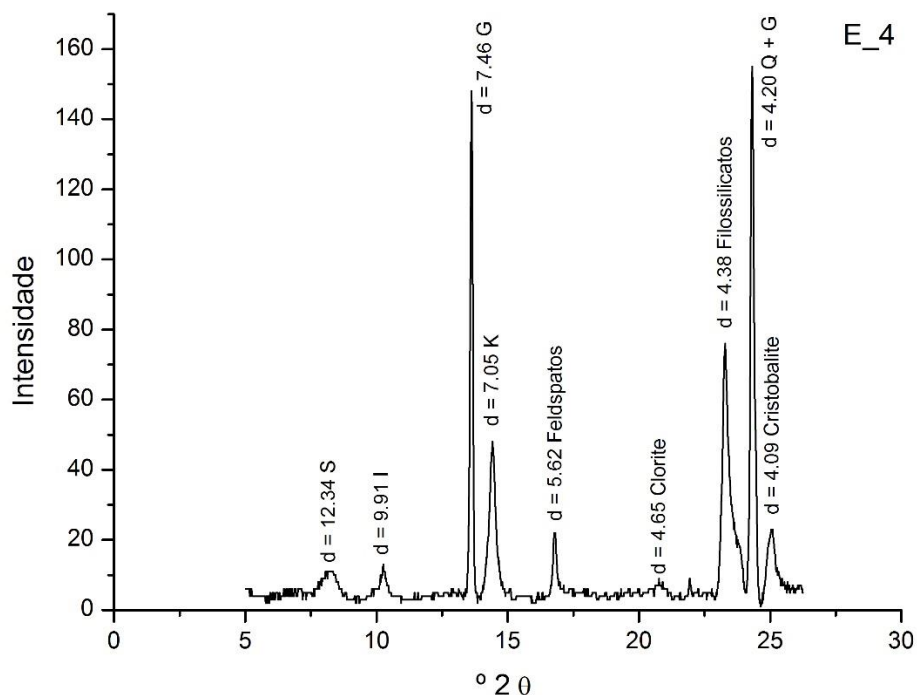


Fig. A I. 174 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE	CLORITE
	74	16	7	3

Tabela A I. 75 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I), esmectite (S) e clorite. Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E4\_EDS\_OURO

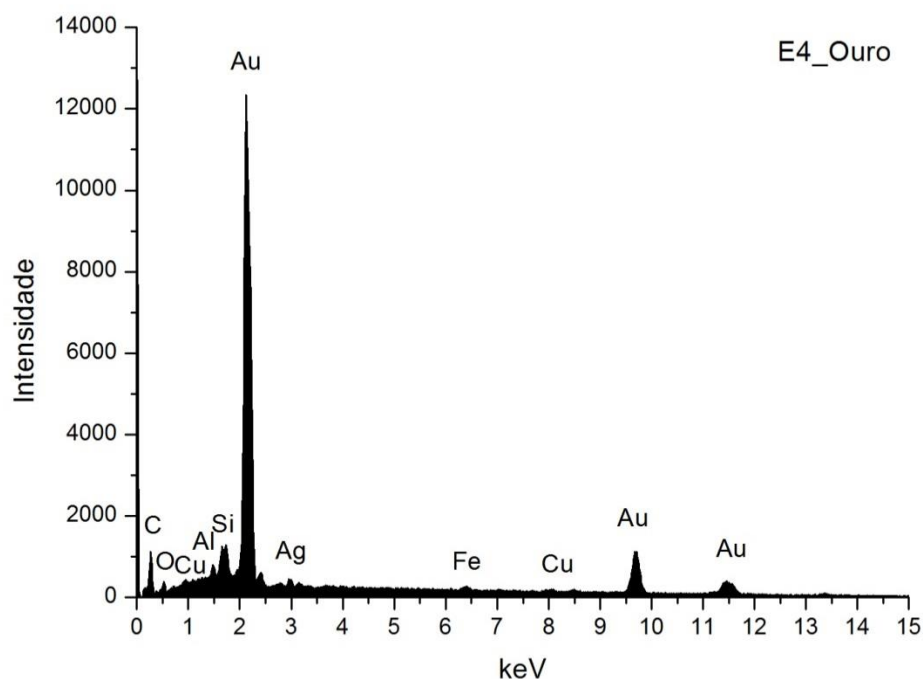


Fig. A I. 175 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	97,5	1,4	1,1	23,39

Tabela A I. 76 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

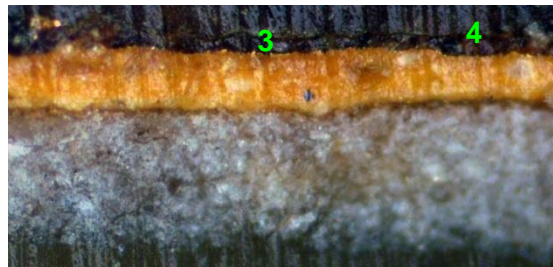
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E6\_AMOSTRA DE OURO MATE



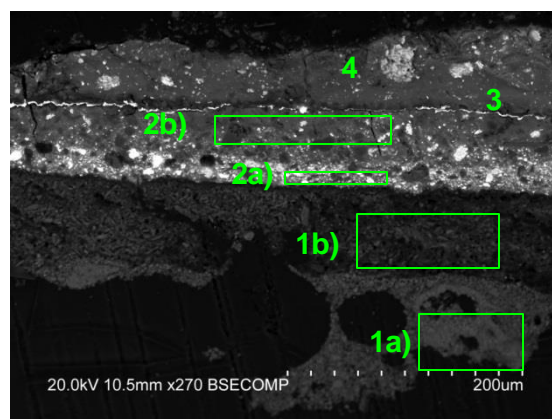
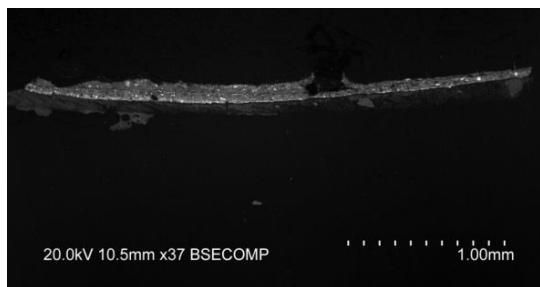
**Fig. A I. 176 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea.  
 2 – Camada de tinta amarela aplicada sobre a preparação branca em substituição do bolo, com algumas partículas brancas, pretas e translúcidas.



**Fig. A I. 177 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre tinta amarela.  
 4 – camada de natureza desconhecida aplicada sobre o ouro.



**Fig. A I. 178 e A I. 179 - SEM - BSE, ampliação de 37 x e 270 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre uma camada inferior de preparação à base de carbonato de cálcio e uma camada superior à base de sulfato de cálcio. Detetam-se ainda dois estratos diferentes na camada amarela identificada com o número 2:

1a) – Camada de carbonato de cálcio pouco compacta e com vazios. A forma e o reduzido tamanho das partículas, assim como a presença de cocólitos, são indicadores da presença deste mineral em substituição do sulfato de cálcio anidro, mais frequentemente utilizado nas camadas inferiores de preparação branca. Espessura de 10 a 125  $\mu\text{m}$ .

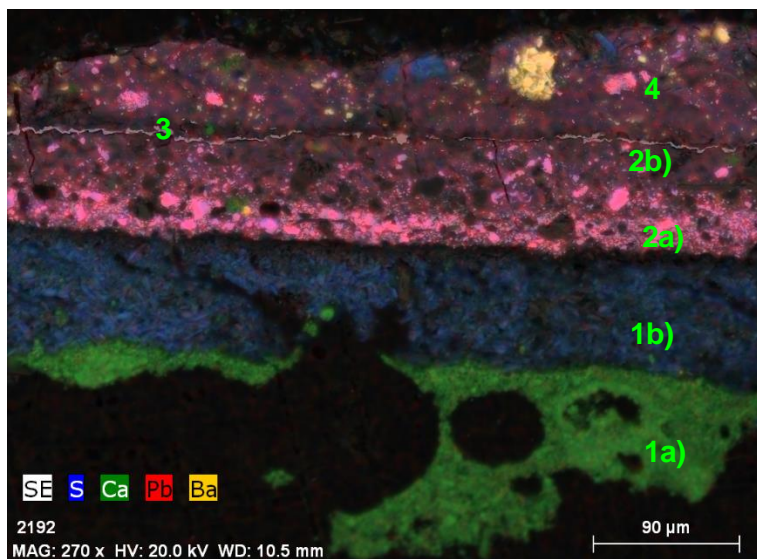
1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 80 a 85  $\mu\text{m}$ .

2a) – Primeiro estrato de camada de tinta amarela com partículas de tamanho e forma heterogêneos. Espessura de 10 a 20  $\mu\text{m}$ .

2b) - Segundo estrato de camada de tinta amarela com partículas de tamanho e forma heterogêneos. Espessura de 30 a 50  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre tinta amarela.

4 – Camada de natureza desconhecida aplicada sobre o ouro.



**Fig. A I. 180 - SEM – SE, mapa de distribuição elementar (ampliação 270 x):**

Os elementos seleccionados permitem distinguir a primeira camada de preparação 1a) à base de carbonato de cálcio; a segunda camada de preparação 1b) à base de sulfato de cálcio; as duas camadas de tinta amarela 2a) e 2b) aplicadas em substituição do bolo, à base de pigmento de chumbo; a folha de ouro 3); a camada de tinta 4) aplicada sobre a folha metálica, também à base de pigmentos de chumbo.

## E6\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA\_CAMADA 1a)

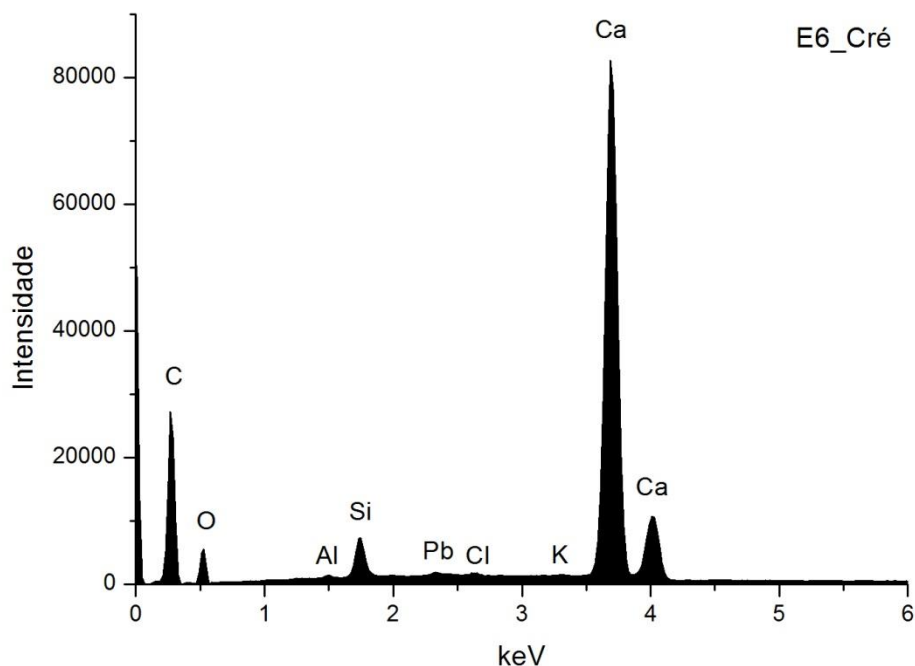


Fig. A I. 181 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	Pb	Si	Al	Cl	K
<b>Wt %</b>	44,73	2,82	1,07	1,37	0,08	0,34
<b>Wt norm 100%</b>	47,09	2,97	1,13	1,44	0,08	0,35
<b>At norm 100%</b>	23,74	0,29	0,81	1,08	0,05	0,18

Tabela A I. 77 - Tabela com os resultados da quantificação.

A elevada concentração de Ca suporta a observação das características das partículas observadas na imagem que apontavam para a composição à base de carbonato de cálcio. A deteção de Pb pode estar relacionada com a adição de branco de chumbo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

# E6\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA\_CAMADA 1b)

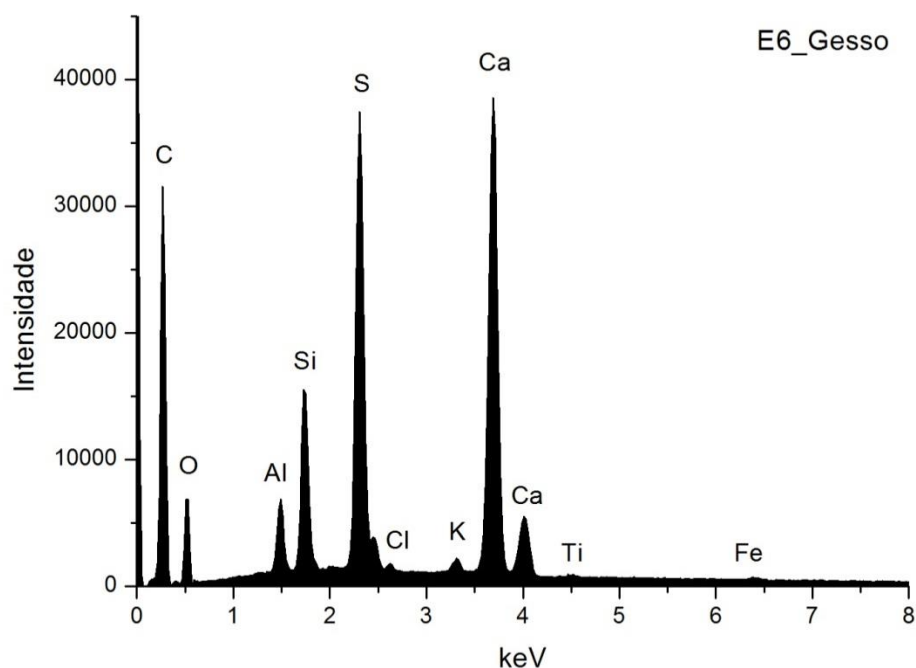


Fig. A I. 182 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

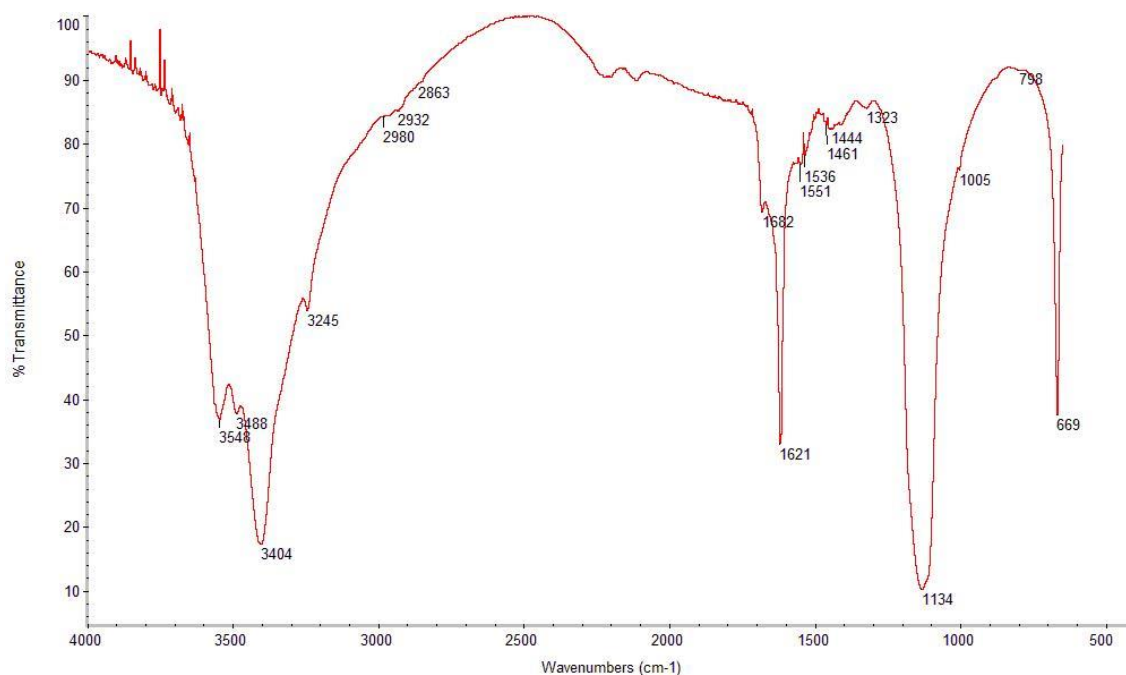
	Ca	S	Si	Al	Fe	Cl	K	At norm 100% Ca/S
Wt %	16,27	8,39	2,31	0,94	0,17	0,12	0,54	
Wt norm 100%	18,17	9,37	2,58	1,05	0,19	0,14	0,60	
At norm 100%	7,27	4,69	1,47	0,62	0,06	0,06	0,25	1,55

Tabela A I. 78 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de se encontrar na forma de sulfato, o Ca poderá estar presente na estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## E6\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA\_CAMADA 1b)



**Fig. A I. 183 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada 1b) de preparação branca.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3548, 3404, 3245  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1682, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H  
1134  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$   
669  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

2932  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.  
~1650  $\text{cm}^{-1}$  – amida I (banda sobreposta pelas absorções a 1621 e 1684  $\text{cm}^{-1}$ )  
1536  $\text{cm}^{-1}$  – amida II  
1444  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

# E6\_EDS\_TINTA AMARELA SOB O OURO\_CAMADA 2a)

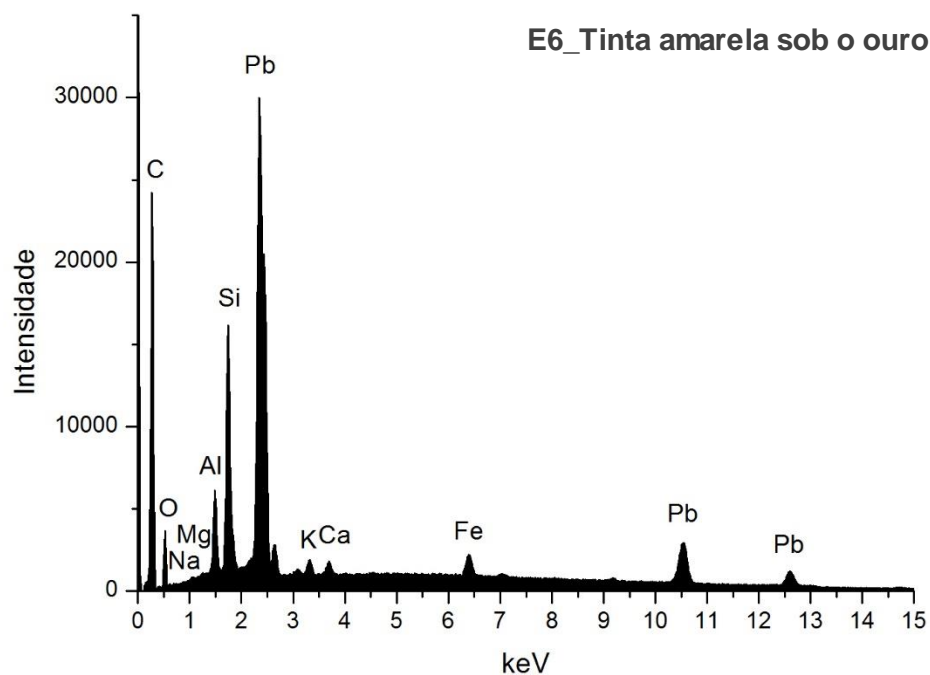


Fig. A I. 184 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2a) da imagem de SEM.

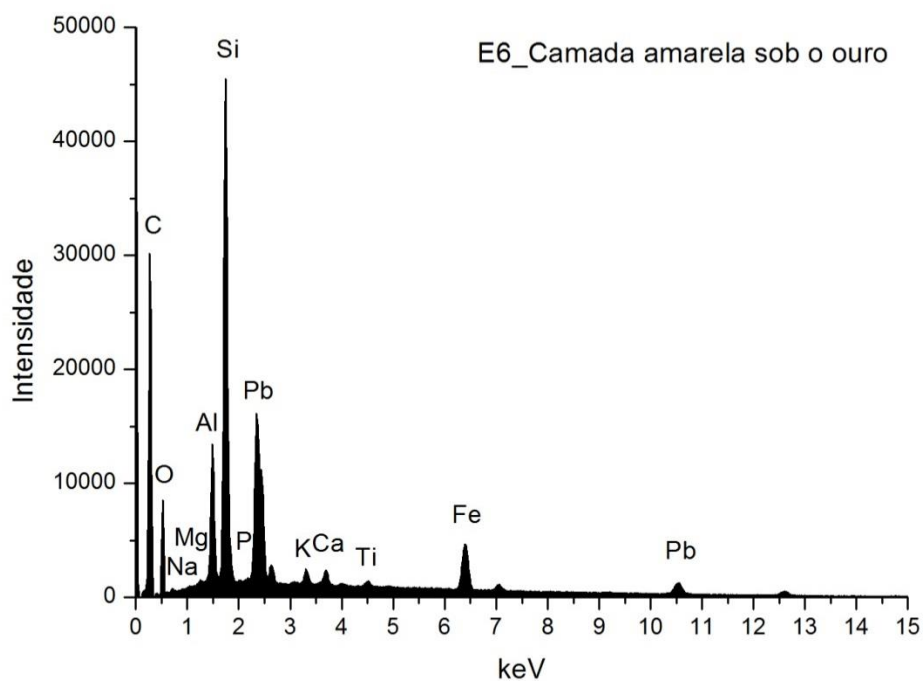
	Pb	Si	Fe	Al	Ca	K	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	41,99	3,35	1,90	1,03	0,42	0,36	
<b>Wt norm 100%</b>	54,78	4,37	2,48	1,34	0,55	0,47	
<b>At norm 100%</b>	7,66	4,51	1,29	1,44	0,40	0,35	0,91

Tabela A I. 79 - Tabela com os resultados da quantificação.

Identificam-se pigmentos amarelos à base de chumbo, provavelmente óxidos, com impurezas de silicatos (Si e Al) e óxidos de Fe.



**E6\_ EDS\_TINTA AMARELA SOB O OURO\_CAMADA 2b)**



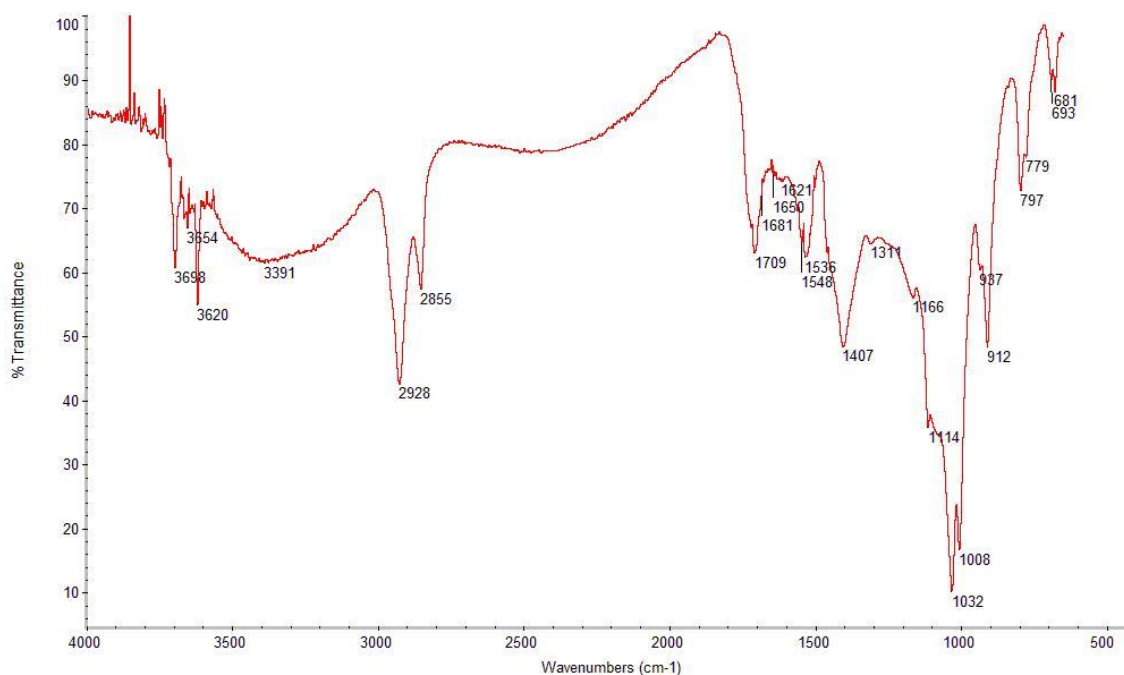
**Fig. A I. 185 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2b) da imagem de SEM.**

	Pb	Si	Fe	Al	Ca	Ti	K	At norm 100% Al/Si
Wt %	15,01	7,12	4,62	1,99	0,45	0,33	0,32	
Wt norm 100%	21,88	10,38	6,74	2,90	0,66	0,48	0,46	
At norm 100%	2,02	7,07	2,31	2,06	0,31	0,19	0,23	0,91

**Tabela A I. 80 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Identifica-se composição semelhante à camada 2, embora com diferentes concentrações medidas para os diferentes elementos.

## E6\_FTIR\_ TINTA AMARELA SOB O OURO\_CAMADA 2



**Fig. A I. 186 - Espectro de  $\mu$ FTIR Da camada de tinta amarela assinalada na camada 2 da imagem de PLM.**

### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3698, 3654, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1114, 1032  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si  
1008  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al  
912  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH  
797, 693  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O

### Óleo:

2928, 2855  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H  
1709  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

### Branco de chumbo:

1407  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )  
681  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

### Carboxilatos:

1536  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$

## E6\_EDS\_OURO

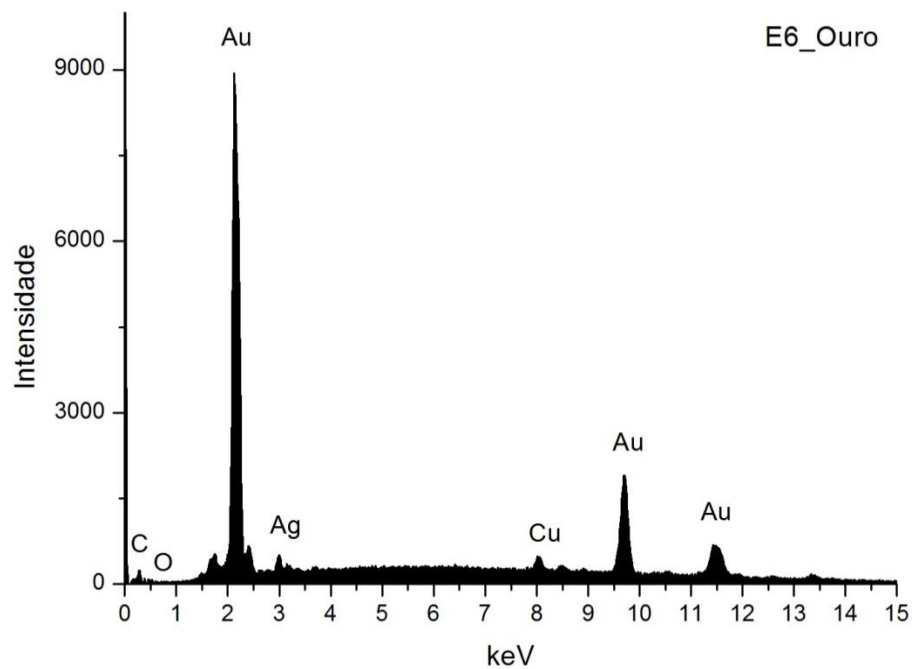


Fig. A I. 187 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	89,8	8,0	2,2	21,56

Tabela A I. 81 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

**PORTO**  
**IGREJA DE SÃO LOURENÇO (GRILOS)**  
**RETÁBULO LATERAL DE NOSSA SENHORA DA PURIFICAÇÃO**

**TALHA – 1729 - 1730 (de António Vital Rifarto – Desenho; Francisco Correia e António Pereira – talha)**

**DOURAMENTO E POLICROMIA – 1733 (Pedro da Silva Lisboa)**

(Brandão 1986, 126-141; 273-274)



**Fig. A I. 188**

Retábulo em talha dourada, de planta reta, três corpos e igual número de tramos, definidos por quatro colunas e por pilastras exteriores assentes sobre plintos misulados de acantos e atlantes.

Este exemplar barroco apresenta evidências de períodos precedentes, nomeadamente na estrutura em andares e na existência de pequenos nichos relicários a ladear a tribuna. No entanto, as opções decorativas aliadas à volumetria e proporção do entalhe, à densidade e distribuição equilibrada dos ornatos por toda a superfície, enquadram este retábulo em pleno barroco joanino.

No primeiro corpo, o tramo central apresenta-se ligeiramente côncavo, flanqueado por colunas torsas com terço inferior de fuste liso com decoração de acantos e cartelas. As restantes espiras têm decoração fitomórfica, acompanhada por anjos. Este tramo

apresenta nicho com cobertura em semicírculo e remate em arco de volta perfeita. O nicho é relevado e dourado, ladeado por nove nichos relicários e encimado por dois anjos que erguem uma coroa fechada. Na base vêem-se dois anjos tocheiros, assentes sobre aletas existentes na base da peanha que recebe a imagem da padroeira. O prolongamento do arco deste corpo ultrapassa e interrompe o entablamento que o separa do corpo seguinte, onde surge painel em baixo relevo policromado com representação da “Apresentação de Jesus no Templo”, de moldura de gomos, ladeada por dois *putti*, assentes sobre aletas. No último corpo, a flanquear este painel, surgem duas janelas com superfície revestida a talha e pequeno lambrequim.

Na base existe um sacrário de médias dimensões, emoldurado por acantos e meninos e ladeado por plintos de decoração vegetalista.

Os tramos laterais são definidos por pilastras com duplos quartelões de decoração fitomórfica, nichos relicários (primeiro corpo), querubins, *putti* e anjos policromados (corpo superior).

Ático em falso baldaquino, sobrepujado por cartela central com monograma *AM* e coroa, ladeado por anjos, concheados e volutas.

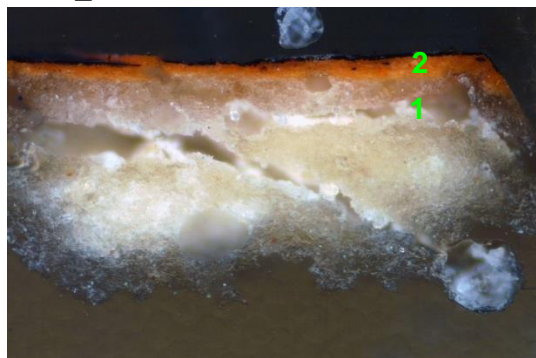
Embasamento com plintos decorados a quartelões, com duas portas de verga reta.

Ao centro, urna envidraçada com figura jacente de Cristo Morto.

Medidas gerais máximas:

16,00 m x 8,80 m.

## E102\_AMOSTRA DE OURO MATE



**Fig. A I. 189 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

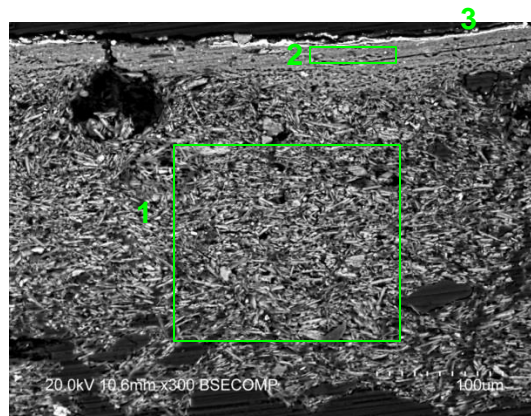
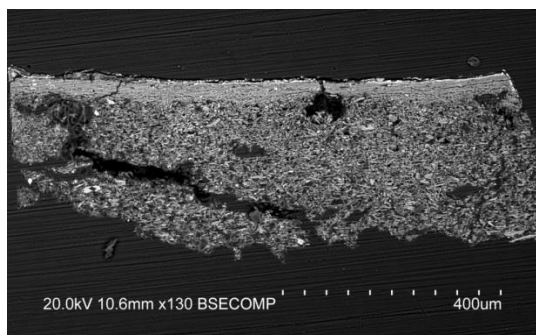
1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea e com marcas de fissuração.

2 – Camada de bolo de cor laranja, com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 190 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 191 e A I. 192 - SEM - BSE, ampliações de 130 x e 300 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e fissuração provavelmente resultante da degradação da estrutura da preparação. Espessura de 240 a 280  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 30 a 40  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.



## E102\_EDS\_ PREPARAÇÃO BRANCA

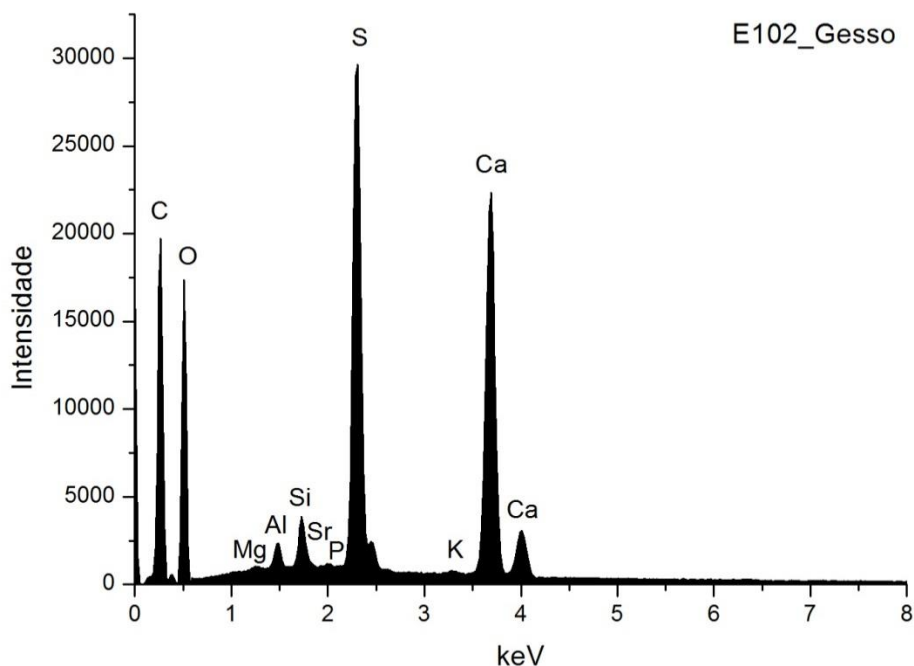


Fig. A I. 193 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	K	At norm 100% Ca/S
Wt %	18,68	12,16	0,05	0,88	0,54	0,10	0,13	0,27	
Wt norm 100%	18,08	11,77	0,05	0,85	0,52	0,09	0,12	0,26	
At norm 100%	7,90	6,42	0,01	0,53	0,34	0,07	0,07	0,12	1,23

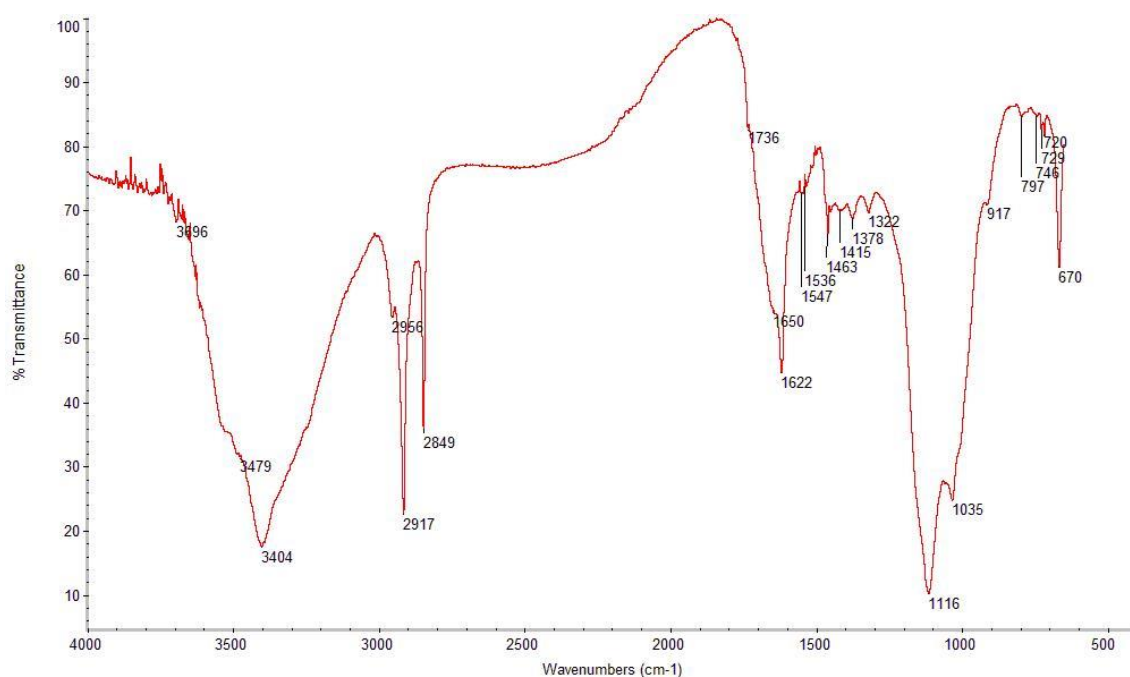
Tabela A I. 82 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E102\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 194 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação branca.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

- 3404  $\text{cm}^{-1}$  – alongação O-H
- 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H
- 1116  $\text{cm}^{-1}$  – alongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$
- 670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

- 1650  $\text{cm}^{-1}$  – amida I
- 1547  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3696  $\text{cm}^{-1}$  – alongações O-H
- 1035  $\text{cm}^{-1}$  – alongações Si-O-Si
- 912  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 797  $\text{cm}^{-1}$  – alongações Si-O

#### Cera

- 2917, 2849  $\text{cm}^{-1}$  – alongações C-H
- 1732  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C=O
- 1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H
- Duplete 720 / 729  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  *rocking*

### **Comentários**

A presença de cera poderá estar relacionada com uma intervenção de fixação posterior à execução original.



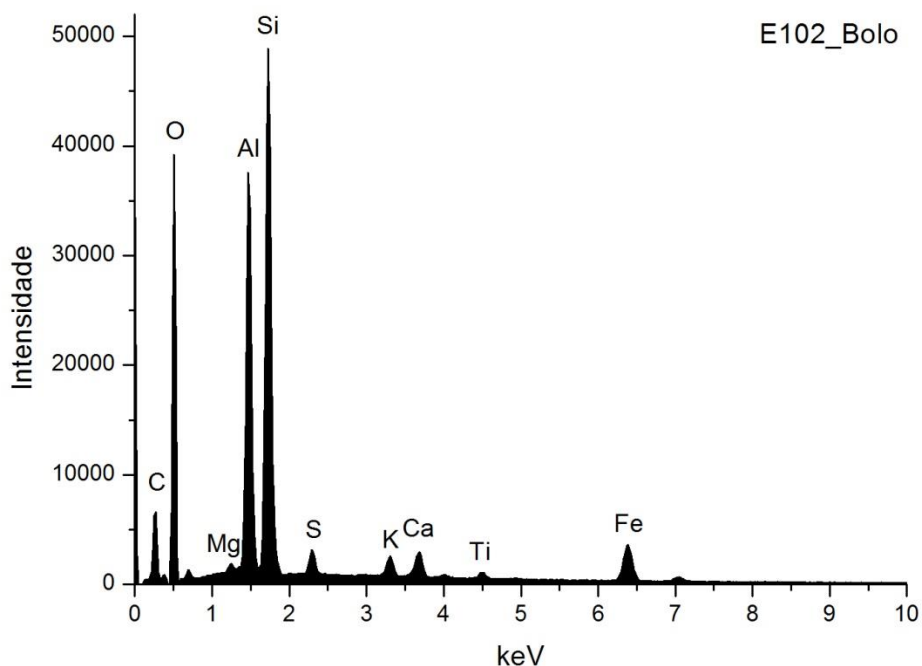


Fig. A I. 195 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
Wt %	13,73	11,2	5,55	0,27	0,95	1,38	0,50	0,77	
Wt norm 100%	19,42	15,85	7,86	0,39	1,35	1,95	0,71	1,09	
At norm 100%	14,07	11,95	2,86	0,33	0,70	0,99	0,30	0,69	0,85

Tabela A I. 83 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

A concentração de Fe sugere que este elemento estar presente na forma de óxido (pigmento).

## E102\_FTIR\_BOLO

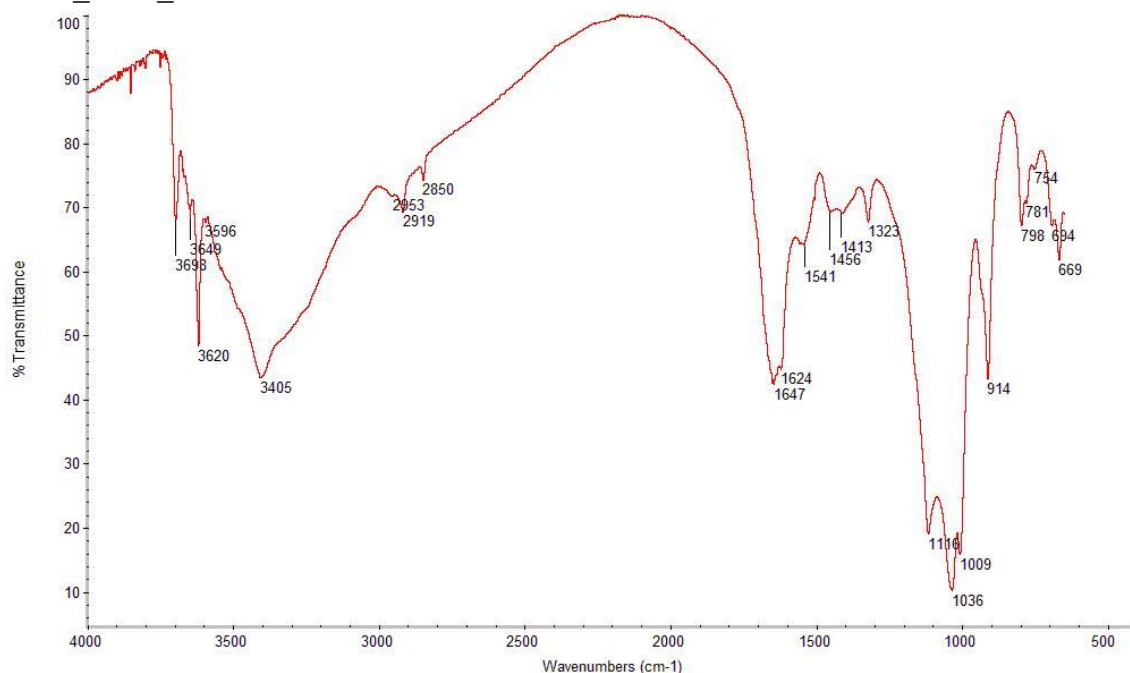


Fig. A I. 196 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.

### Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3698, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1115, 1036  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1009  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 798, 694  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O
- 754  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

#### Cola animal:

- $\sim 3080 \text{ cm}^{-1}$  – sobretom da banda a  $1541 \text{ cm}^{-1}$
- 1647  $\text{cm}^{-1}$  – amida I
- 1541  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1456  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

#### Cera

- 2919, 2850  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H
- 1732  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

#### Sulfato de cálcio

- 3404  $\text{cm}^{-1}$  – elongação O-H
- 1624  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H
- 1115  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  (sobreposta com a banda da argila)
- 669  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

### Comentários

A presença de cera poderá estar relacionada com uma intervenção de fixação posterior à execução original.

A não detecção de óleo sugere que o efeito mate não foi, nesta obra, obtido através do aglutinante usado, mas possivelmente da opção de não brunir a superfície ou ainda da aplicação de um filme de cola proteica sobre a folha metálica.

## E102\_SR-XRD\_BOLO

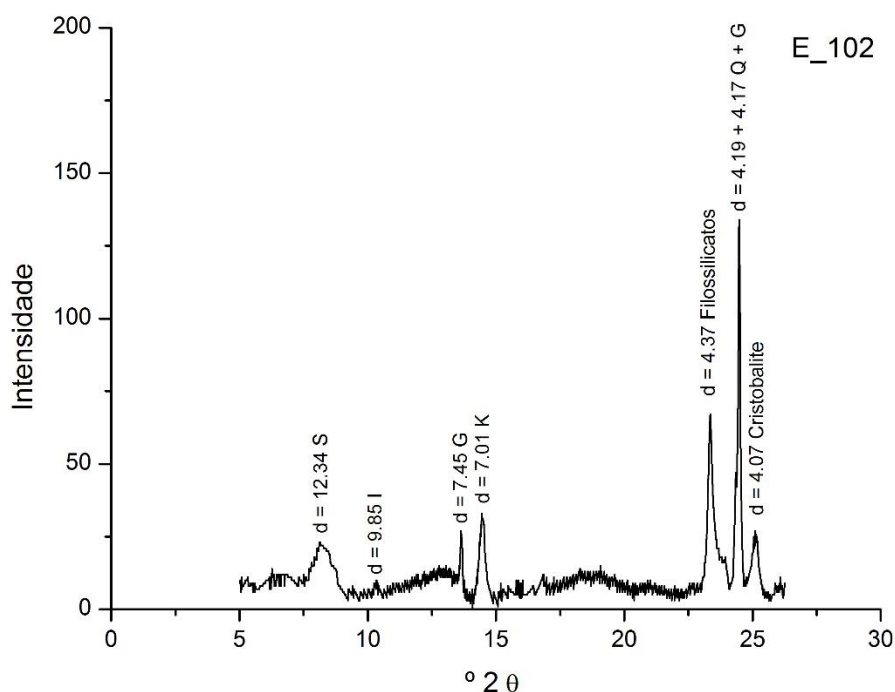


Fig. A I. 197 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	57	6	37

Tabela A I. 84 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E102\_ EDS\_OURO

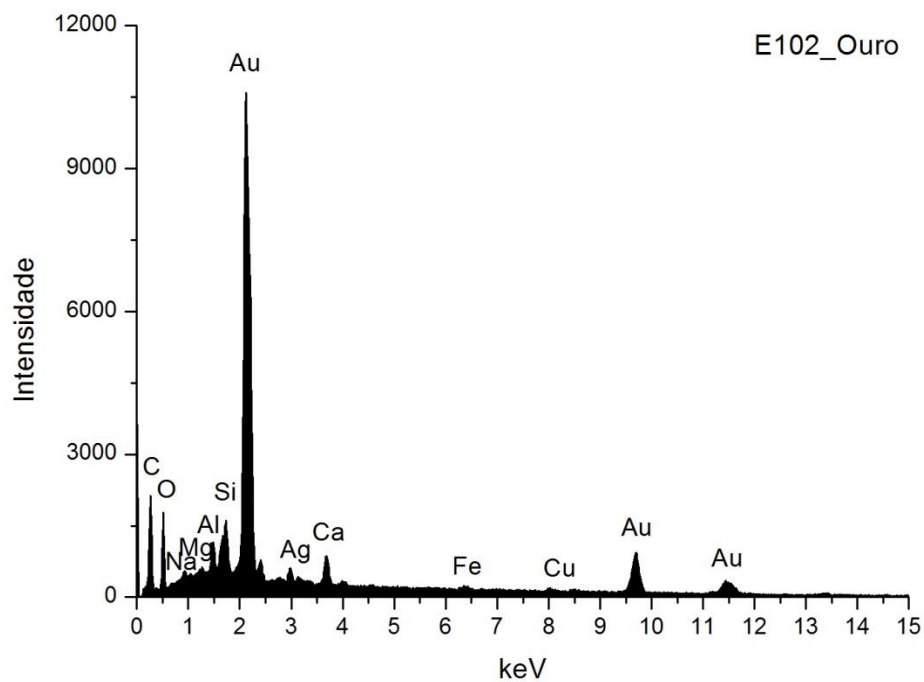


Fig. A I. 198 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	86,6	12,2	1,3	20,77

Tabela A I. 85 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E103\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



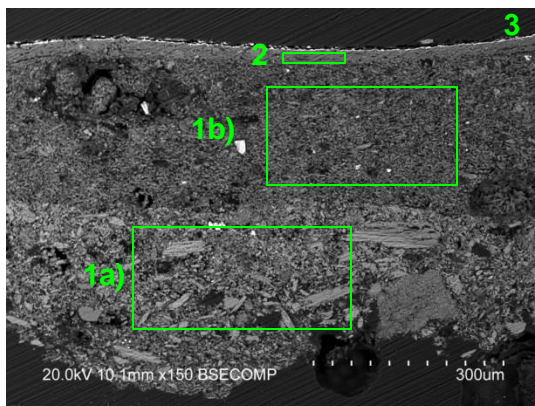
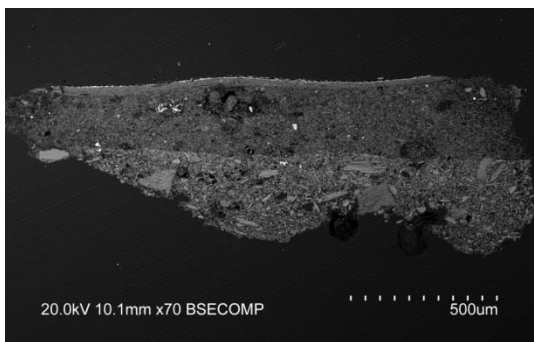
**Fig. A I. 199 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e vermelhas.  
2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada, com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 200 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 201 e A I. 202 - SEM - BSE, ampliações de 70 x e 150 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM. Neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 165 a 325  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 175 a 260  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea. Espessura de 20 a 25  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E103\_ EDS\_GESSO GROSSO

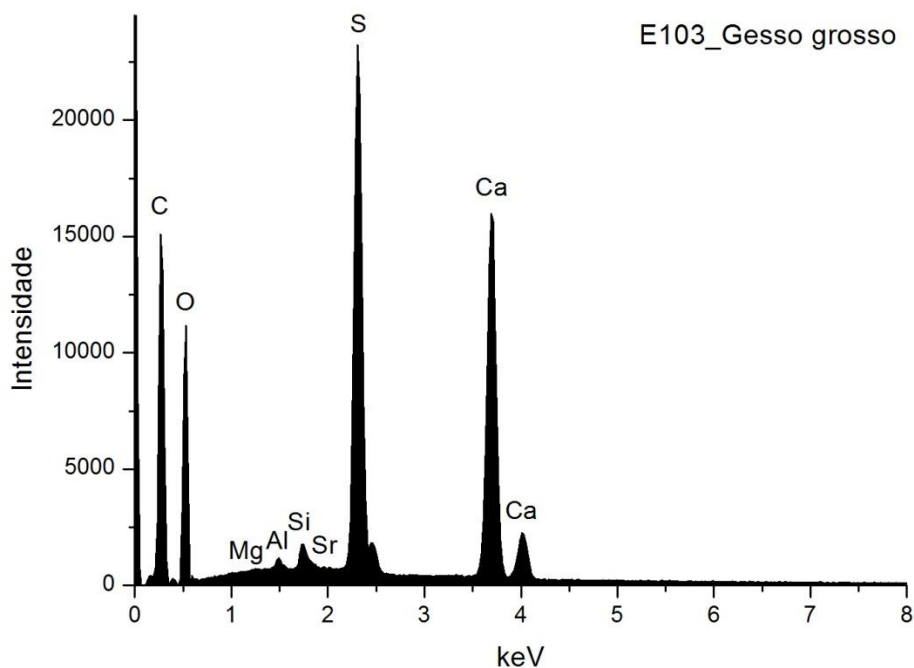


Fig. A I. 203 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	18,58	13,70	0,99	0,41	0,34	0,21	
<b>Wt norm 100%</b>	12,34	9,10	0,66	0,27	0,23	0,14	
<b>At norm 100%</b>	4,78	4,41	0,12	0,15	0,13	0,09	1,09

Tabela A I. 86 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atómica de Ca e S sugere que o Ca estará presente apenas na forma de sulfato.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## E103\_ EDS\_GESSO FINO

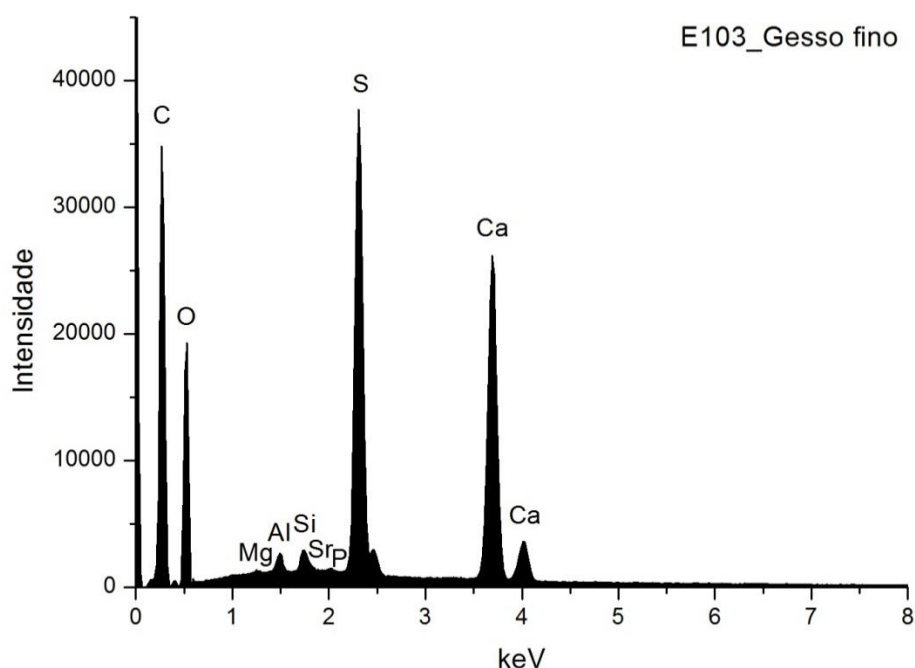


Fig. A I. 204 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,22	11,22	0,32	0,39	0,45	0,14	0,15	
<b>Wt norm 100%</b>	10,86	7,51	0,21	0,26	0,30	0,10	0,10	
<b>At norm 100%</b>	4,07	3,52	0,04	0,14	0,17	0,06	0,05	1,16

**Tabela A I. 87 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

A proporção elevada de Si sugere uma presença significativa de silicatos, nomeadamente quartzo.



## E103\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA

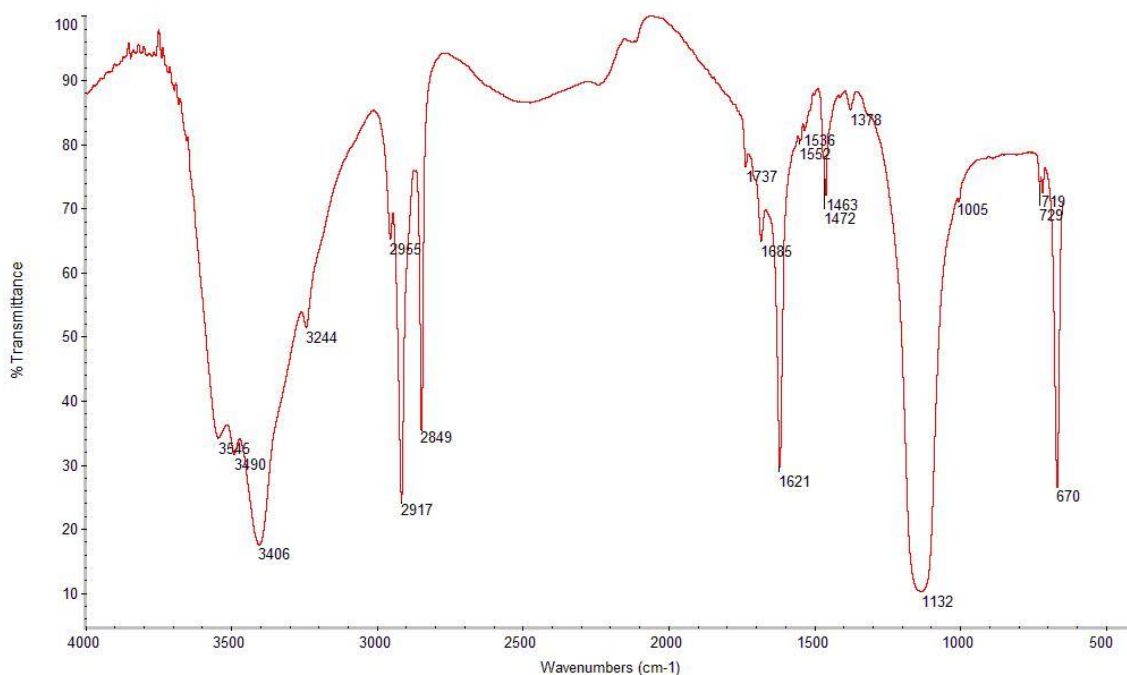


Fig. A I. 205 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação branca assinalada na camada 1 imagem de PLM.

### Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3545, 3406, 3244  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1685, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H

1132, 1005  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

$\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  – amida I

1552  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

#### Cera

2917, 2849  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H

1737  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

Dupleto 1472 / 1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H em grupos  $\text{CH}_2$

Dupleto 719 / 729  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  *rocking*

### Comentários

A cera detetada poderá estar relacionada com uma intervenção de fixação posterior à execução original.

## E103\_ EDS\_BOLO

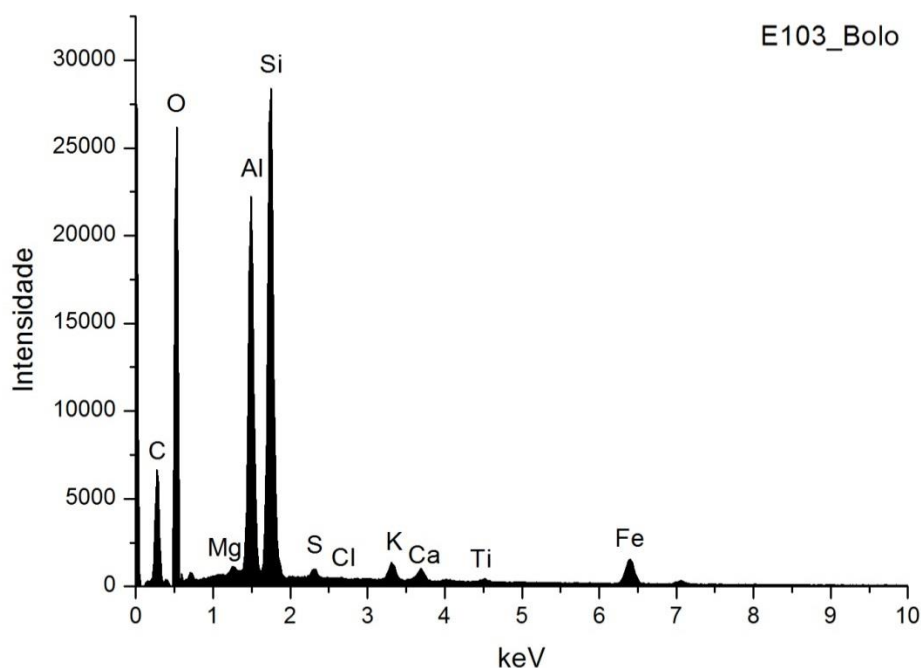


Fig. A I. 206 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

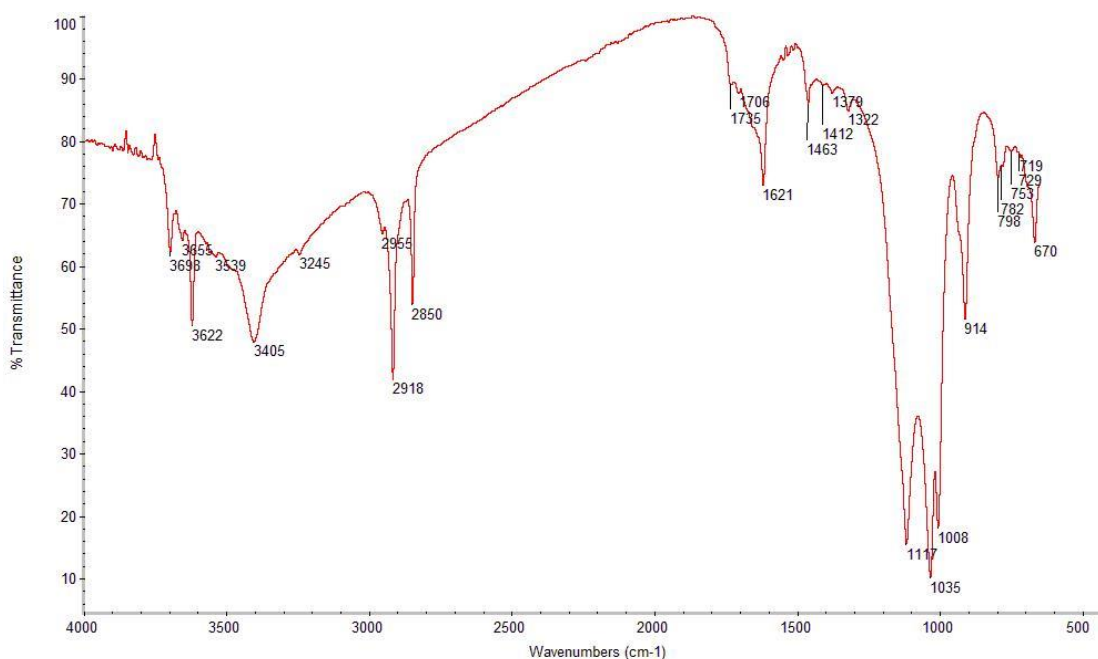
	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	13,95	11,84	4,19	0,57	0,91	0,74	0,26	0,35	0,02	
<b>Wt norm 100%</b>	12,27	10,41	3,68	0,50	0,80	0,65	0,23	0,31	0,02	
<b>At norm 100%</b>	7,30	6,45	1,10	0,34	0,34	0,27	0,08	0,16	0,08	0,88

Tabela A I. 88 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E103\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 207 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3698, 3655, 3622  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1117, 1035  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1008  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 798  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O
- 753  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

#### Cola animal:

- $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  – amida I (banda sobreposta pelas absorções do sulfato de cálcio)

#### Cera

- 2918, 2850  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H
- 1735  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O
- 1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H em grupos  $\text{CH}_2$
- Dupleto 719 / 729  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  *rocking*

#### Sulfato de cálcio

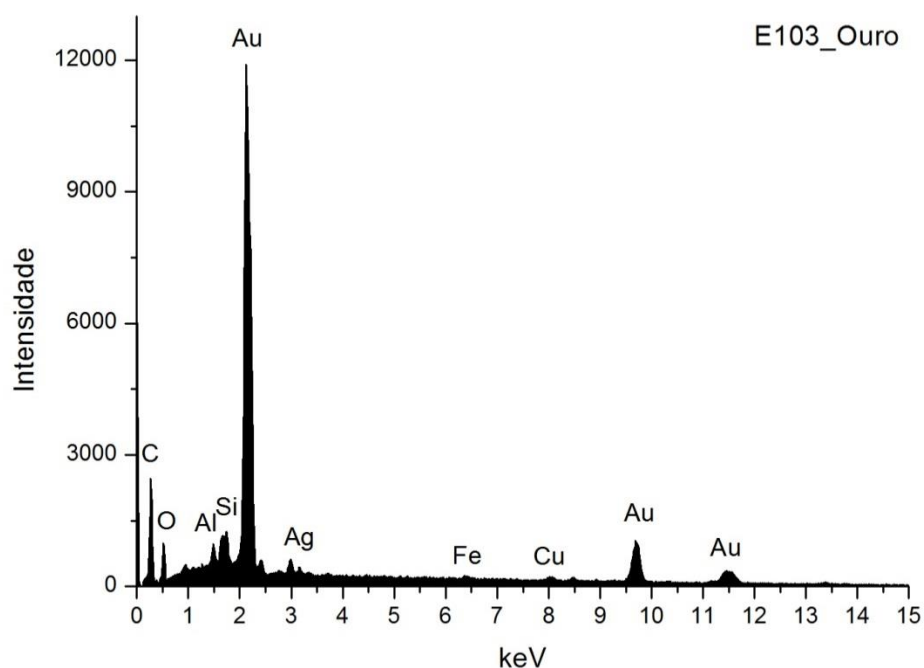
- 3404  $\text{cm}^{-1}$  – elongação O-H
- 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H
- 1117  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$  (sobreposta com a banda da argila)
- 670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

### **Comentários**

Detetou-se de cola animal, embora a sua identificação seja dificultada pela sobreposição de bandas.

A presença de cera poderá estar relacionada com uma intervenção de fixação posterior à execução original.

## E103\_ EDS\_OURO



**Fig. A I. 208 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	92,1	6,4	1,5	22,10

**Tabela A I. 89 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## PORTO

### IGREJA DO CONVENTO DE SANTA CLARA RETÁBULO-MOR

TALHA – 1730 (Miguel Francisco da Silva)

DOURAMENTO – 1747 (Pedro da Silva Lisboa e António José Pereira)

(Brandão 1986, 180-187; 520-523)



Fig. A I. 209

Retábulo em talha dourada e policromada, de planta côncava.

De um corpo e três tramos definidos por quatro colunas salomónicas com enrolamentos vegetalistas ao longo das espiras e com capitel compósito. As colunas assentam sobre embasamento maciço e algo rígido, de banco com plintos em quartelão decorado com acantos e atlantes.

O entablamento é interrompido pelo arco de boca de cena da tribuna que apresenta exuberante trono eucarístico de seis degraus e faces densamente decoradas, com cartelas, elementos fitomórficos e anjos. O interior é completamente revestido a apainelados com relevos igualmente dourados, abóboda de caixotões e parede fundeira com grandioso esplendor.

Ático com frontão interrompido, curvo, com aletas que suspendem anjos que seguram drapeado caído do lambrequim da grande sanefa curva do remate, encimado por cartela concheada, ladeada por dois anjos.

Na base do tramo central surge, representado em microarquitectura, o sacrário em forma de templete, ladeado por duas portas de verga reta de acesso ao interior da estrutura.

Os tramos laterais são delimitados pelas colunas salomónicas que apresentam mísula sobre quartelão de acantos e atlantes com um pequeno dossel a rematar o intercolúnio, para proteção das imagens.

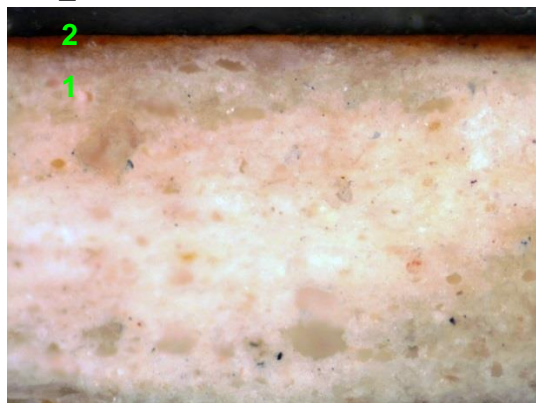
Mesa de altar paralelepípedica ligeiramente avançada em relação ao retábulo, com sanefa, sebastos e painel central, densamente decorado com baixo-relevo.

O revestimento da capela-mor da igreja do Convento de Santa clara constitui uma das mais importantes referências do estilo joanino e mantém uma unidade estética e formal que a destaca de conjuntos congéneres.

Medidas gerais máximas: 9,60 m x 6,60 m

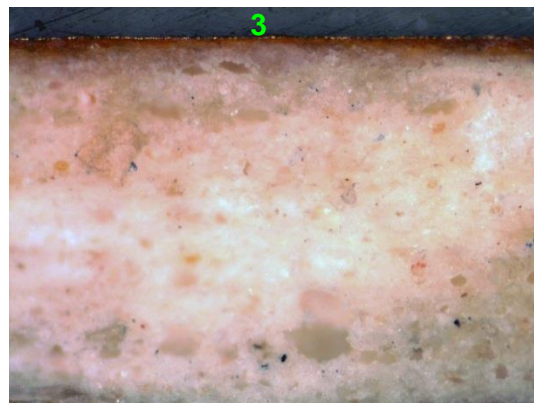


### E38\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



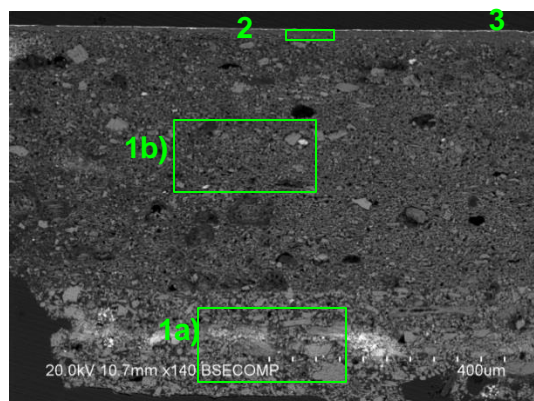
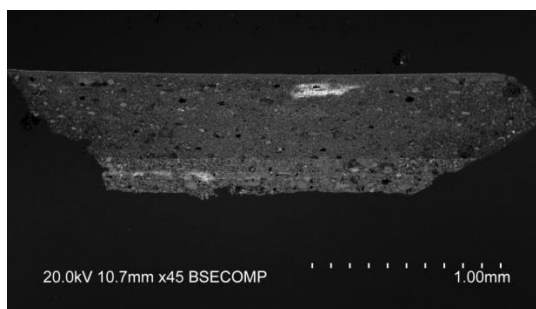
**Fig. A I. 210 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e acastanhadas.
- 2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada, com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 211 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 212 e A I. 213 - SEM - BSE, ampliação de 45 x e 140 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 170 a 200  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 420 a 460  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea. Espessura de 19 a 20  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.



## E38\_EDS\_GESSO GROSSO

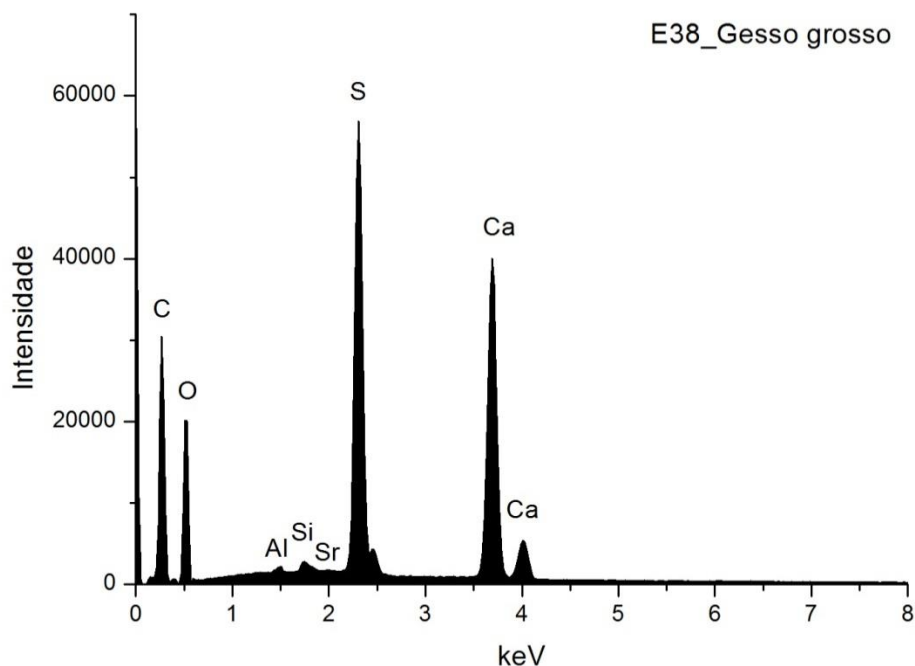


Fig. A I. 214 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	21,04	14,48	0,68	0,19	0,17	
Wt norm 100%	14,63	10,07	0,47	0,13	0,12	
At norm 100%	5,78	4,97	0,09	0,07	0,07	1,16

Tabela A I. 90 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## E38\_ EDS\_GESSO FINO

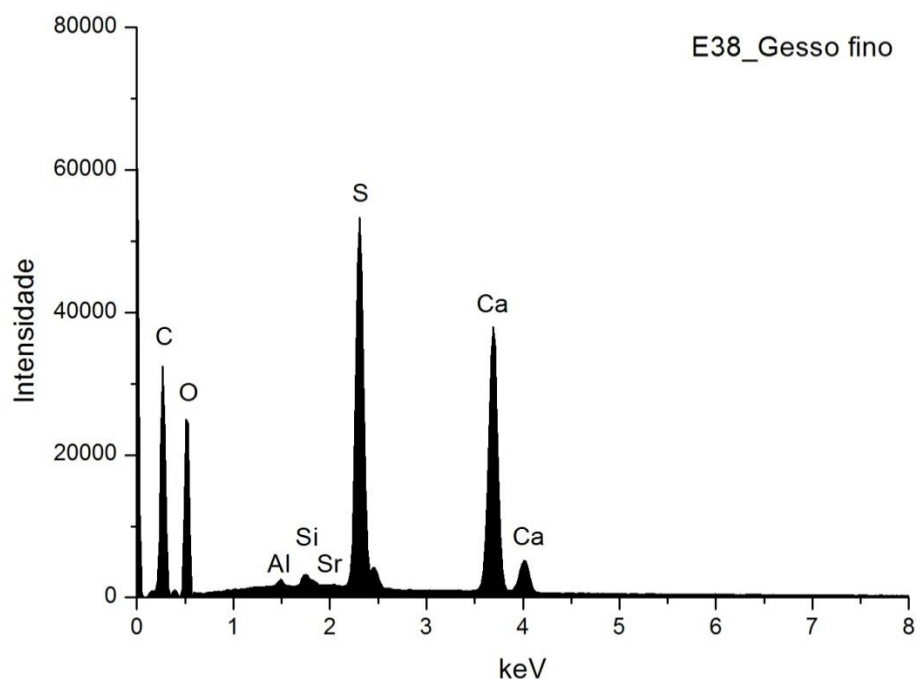


Fig. A I. 215 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	18,31	12,76	0,63	0,25	0,20	
Wt norm 100%	13,19	9,19	0,45	0,18	0,14	
At norm 100%	5,17	4,50	0,08	0,10	0,08	1,15

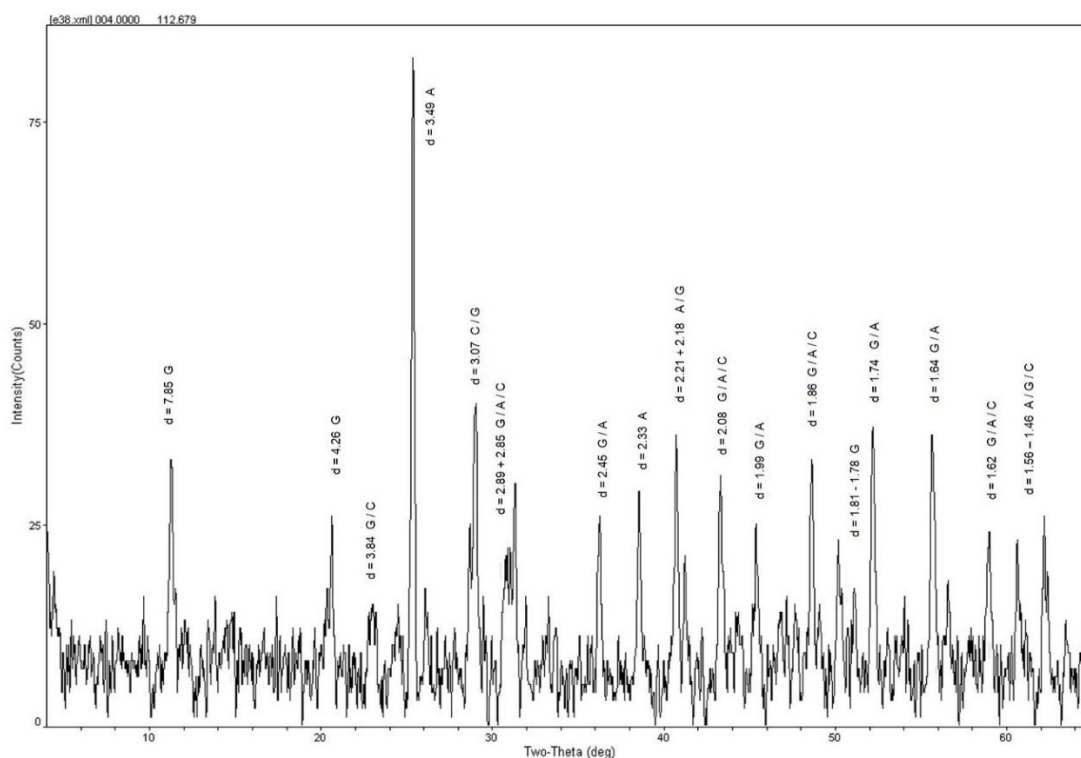
Tabela A I. 91 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atómica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## E38\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 216 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## E38\_ EDS\_BOLO

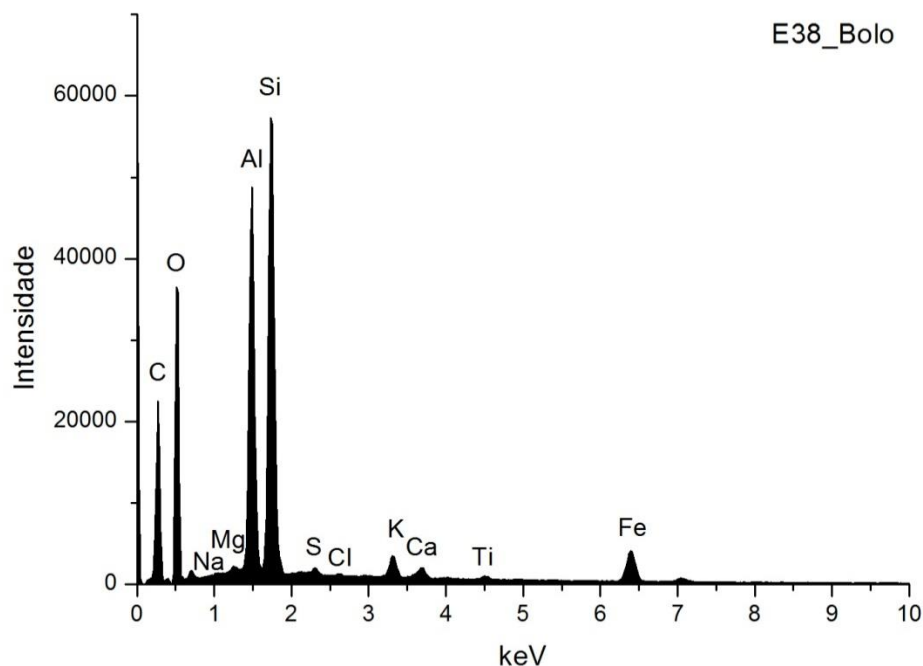


Fig. A I. 217 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	11,18	10,18	4,64	0,23	0,94	0,49	0,11	0,23	0,21	0,02	
<b>Wt norm 100%</b>	11,56	10,52	4,80	0,24	0,97	0,51	0,12	0,24	0,22	0,02	
<b>At norm 100%</b>	6,74	6,39	1,41	0,16	0,41	0,21	0,08	0,08	0,11	0,01	0,95

Tabela A I. 92 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

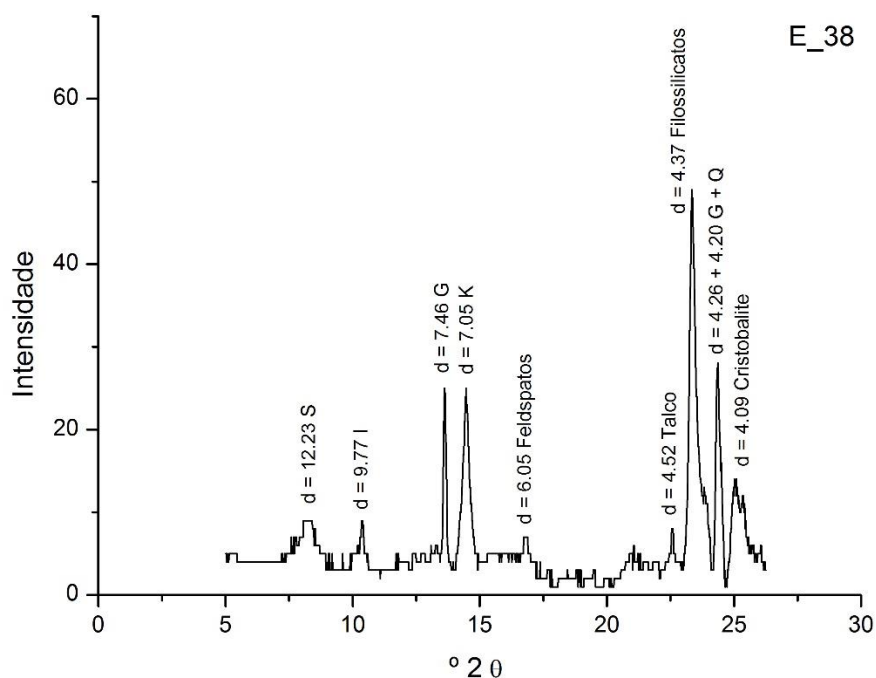


Fig. A I. 218 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE	TALCO
	77	15	8	2

Tabela A I. 93- Tabela com os resultados da quantificação.

Os principais minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E38\_ EDS\_OURO

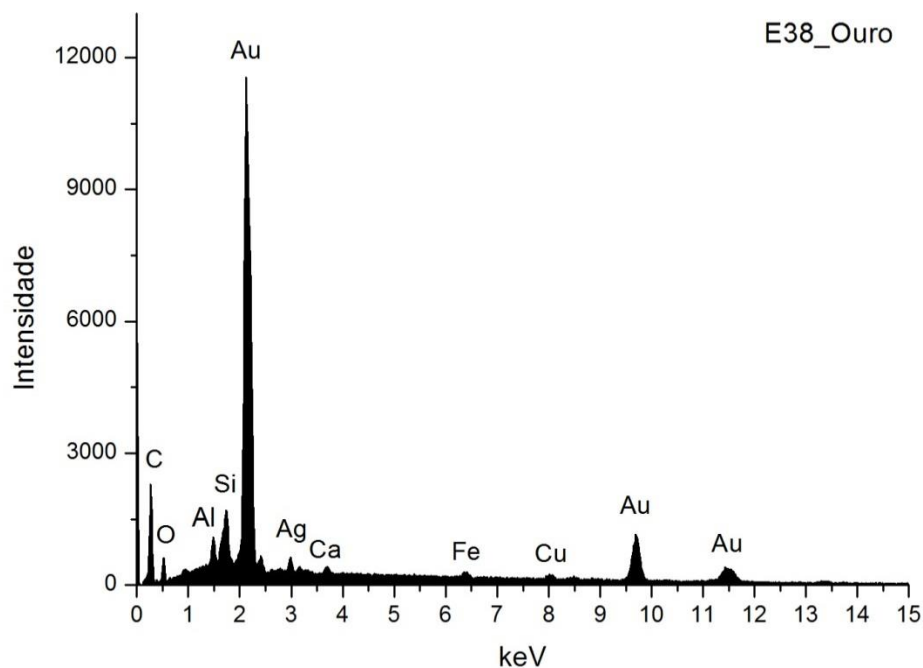


Fig. A I. 219 - Espectro de EDS da folha metálica área assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	91,0	6,9	2,1	21,84

Tabela A I. 94- Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## PORTO

### IGREJA DE SÃO JOÃO BATISTA (FOZ DO DOURO) RETÁBULO-MOR

**TALHA - 1734**

(talha de Manuel da Costa de Andrade e Manuel da Rocha; desenho de Miguel Francisco da Silva)

(Brandão 1986, 282-288)



Fig. A I. 220

Retábulo em talha dourada, de planta côncava, de um corpo e três tramos definidos por quatro colunas pseudo-salomónicas, de fuste espiralado envolvido por festão vegetalista (flores e frutos) e rematado por capitel coríntio.

As colunas assentam sobre plintos paralelepípedicos (banco) em talha dourada de faces relevadas (vasos, flores e frutos).

Ao centro, boca de tribuna definida por pilastra com quartelões de acantos até ao entablamento, com remate em arco. Apresenta espaço de camarim apainelado, onde se encontra imponente trono eucarístico, piramidal, de sete degraus e decoração fitomórfica, sendo o primeiro galbado. Abóboda de camarim em caixotões apainelados, com parede fundeira interrompida por arco de volta perfeita, com arranque no prolongamento de arquitrave do frontão.

Ático com duplo remate em frontão interrompido, suportado por dois anjos assentes sobre aletas e quartelões de acantos, encimado por cartela com cruz de Cristo envolta por aletas com volutas, acantos, grinalda pendente, rematada por concha e ladeada por

dois anjos. Rematado no interior por arco de volta perfeita decorado por elementos vegetalistas e um concheado de grandes dimensões.

Os tramos laterais apresentam mísula galbada, para colocação de imagem secundária, e dossel com drapeados pendentes.

Na base do tramo central e na predela surge sacrário de grandes dimensões, de grande exuberância na decoração e nos movimentos, com dossel de drapeados presos lateralmente por anjos assentes sobre aletas curvas. Este elemento é encimado por cartela de acantos, concheados e plumas com representação de Pomba do Espírito Santo.

Toda a estrutura retabular assenta sobre embasamento de plintos paralelepípedicos, de gramática decorativa vegetalista (vasos e frutos), com porta de verga reta para acesso ao tardo do retábulo, ao centro.

Mesa de altar paralelepípedica em talha de baixo-relevo dourada.

A qualidade técnica do entalhe, as opções estruturais e decorativas, a versatilidade, movimento e turgidez de alguns elementos, tornam esta obra numa das mais importantes estruturas retabulares que refletem plenamente o novo gosto joanino.

Medidas gerais máximas:

11,60 m x 8,20 m



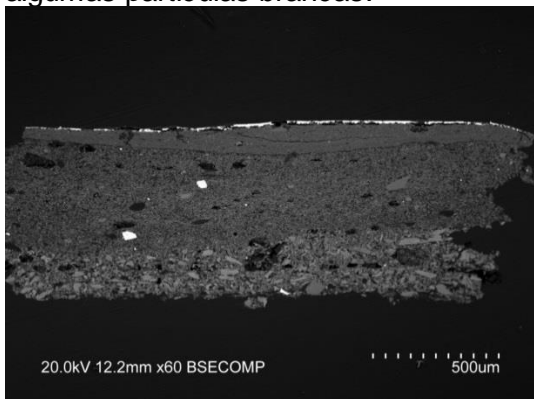
## E64\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 221 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca, com algumas partículas pretas e acastanhadas.

2 – Camada de bolo de cor laranja, com algumas partículas brancas.



**Figs. A I. 223 e A I. 224 - SEM - BSE, ampliação de 60 x e 130 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 175 a 275  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 325 a 425  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

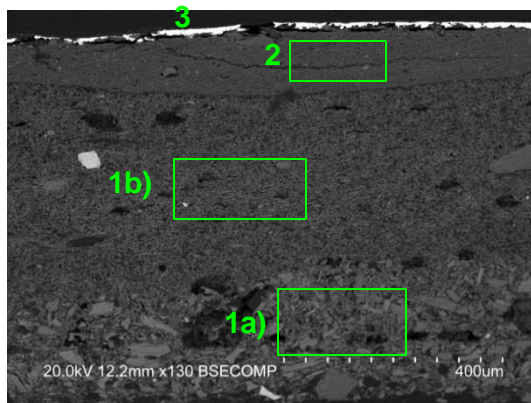
2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 40 a 100  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Fig. A I. 222 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



## E64\_EDS\_GESSO GROSSO

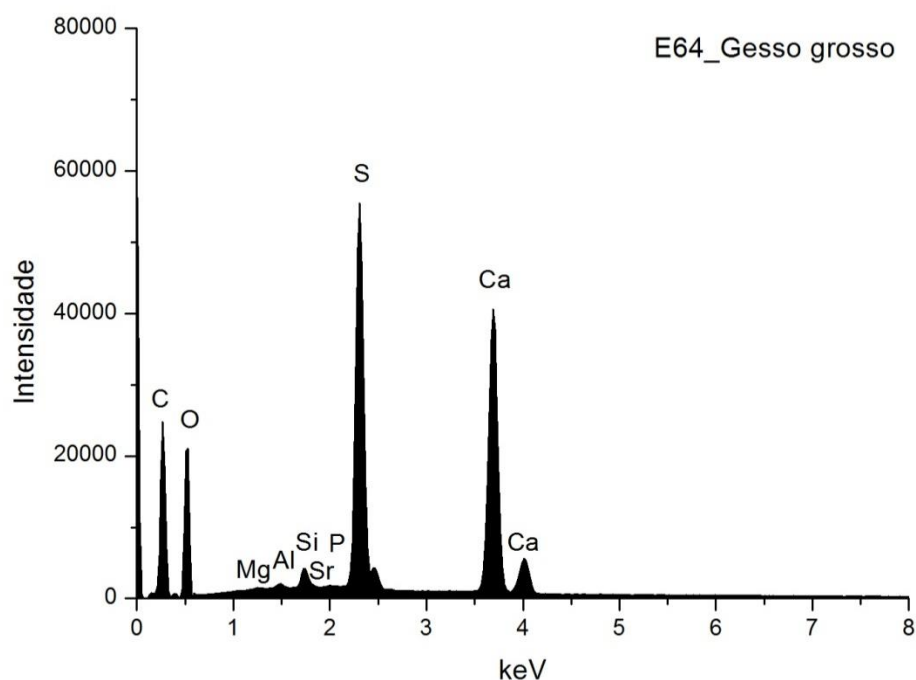


Fig. A I. 225 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	20,13	13,86	0,08	0,50	0,11	0,03	0,16	
<b>Wt norm 100%</b>	15,73	10,82	0,06	0,39	0,09	0,02	0,12	
<b>At norm 100%</b>	6,36	5,47	0,01	0,23	0,05	0,01	0,06	1,16

Tabela A I. 95 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A deteção de Sr sugere a sua presença na forma de sulfato, tal como detetado na maioria das camadas de sulfato de cálcio analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E64\_ EDS\_GESSO FINO

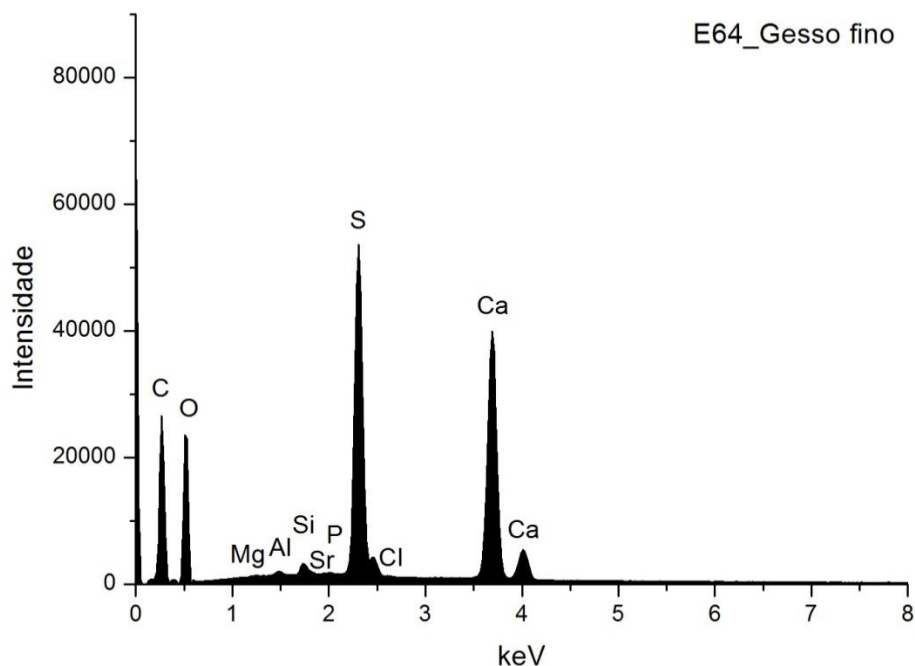


Fig. A I. 226 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,15	12,87	0,14	0,29	0,10	0,00	0,12	0,08	
<b>Wt norm 100%</b>	14,37	10,79	0,12	0,24	0,08	0,003	0,10	0,07	
<b>At norm 100%</b>	5,77	5,41	0,02	0,14	0,05	0,00	0,05	0,03	1,07

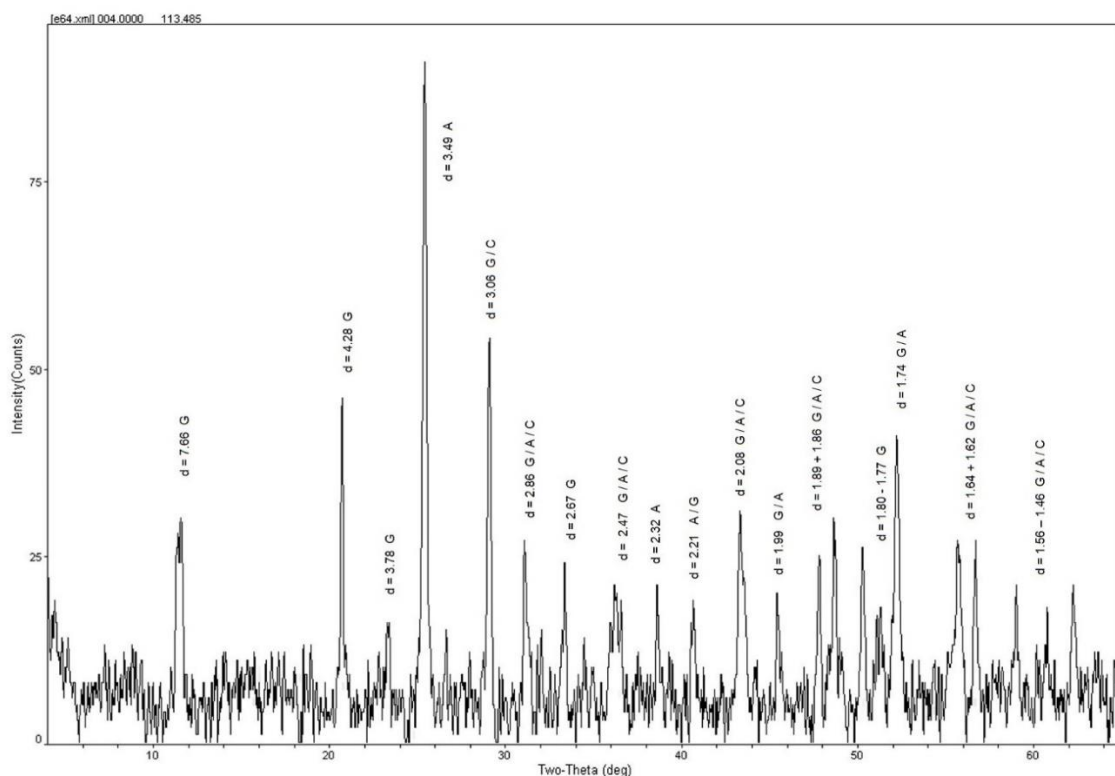
Tabela A I. 96- Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

A deteção de Sr sugere a sua presença na forma de sulfato, tal como detetado na maioria das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos e fosfato de cálcio.

## E64\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 227 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## E64\_ EDS\_BOLO

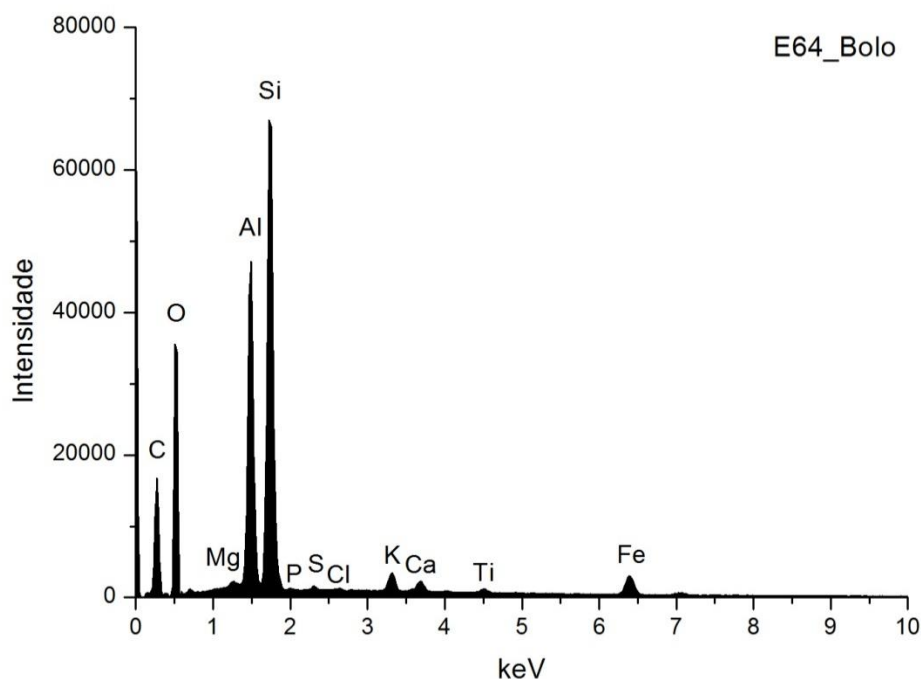


Fig. A I. 228 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
Wt %	12,48	9,2	3,25	0,15	0,8	0,54	0,31	0,03	
Wt norm 100%	14,99	11,05	3,91	0,18	0,97	0,64	0,38	0,04	
At norm 100%	8,96	6,88	1,17	0,12	0,41	0,27	0,13	0,02	0,77

Tabela A I. 97 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

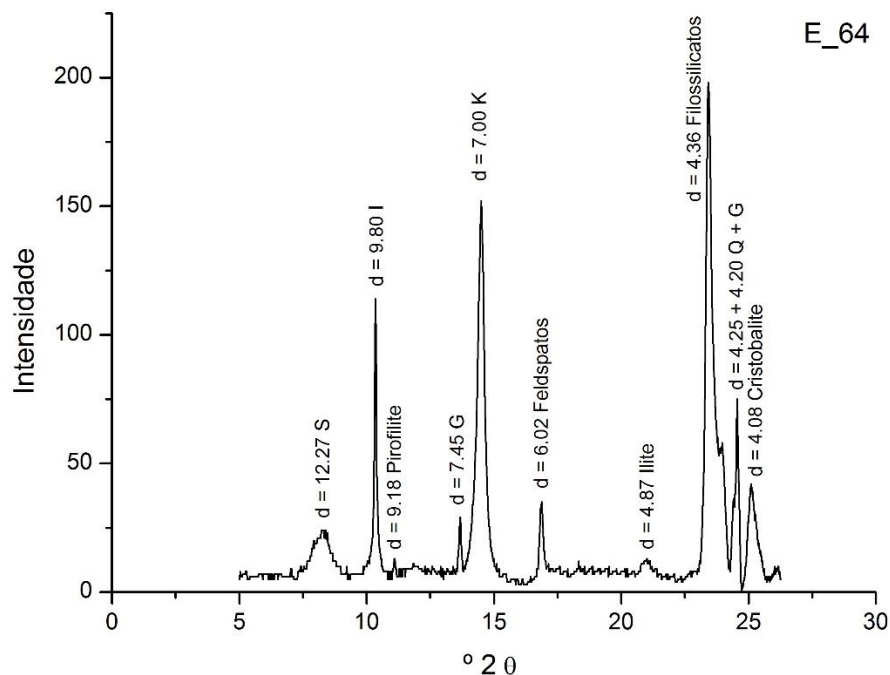


Fig. A I. 229 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	54	43	3

Tabela A I. 98 - Tabela com os resultados da quantificação

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## E64\_ EDS\_OURO

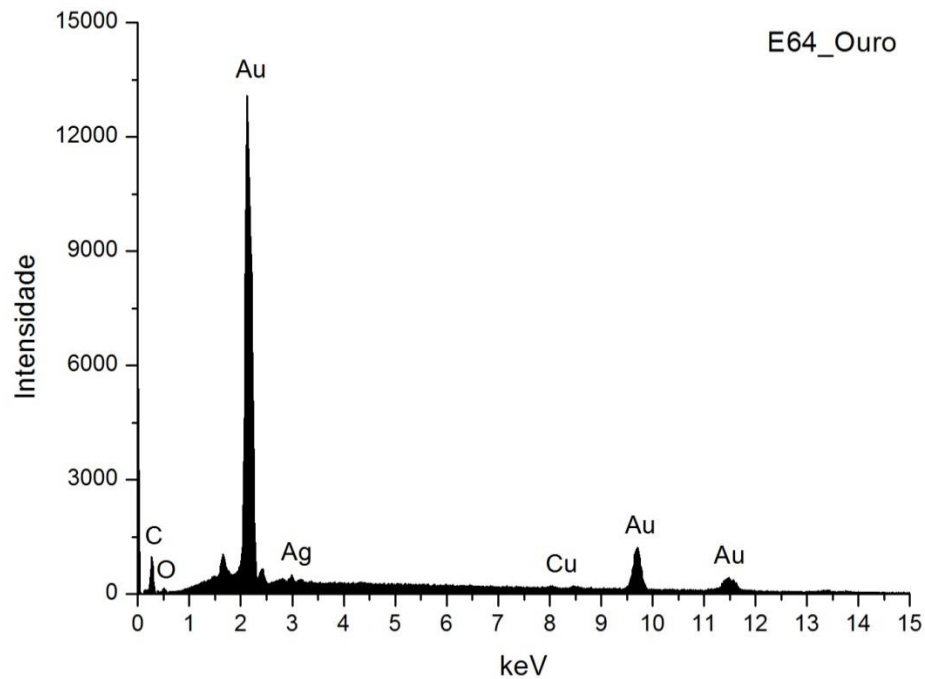


Fig. A I. 230 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

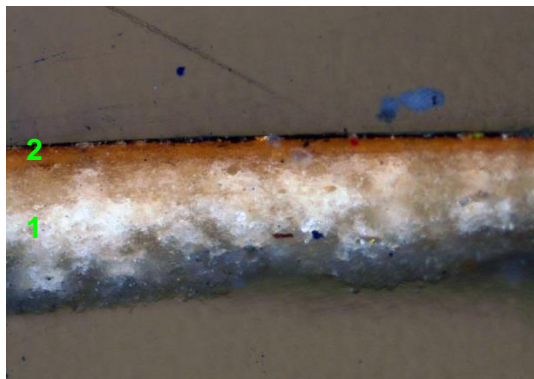
Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	95,6	3,0	1,3	22,95

Tabela A I. 99 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E67\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



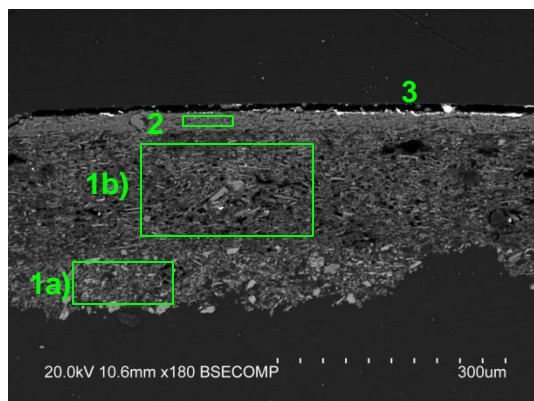
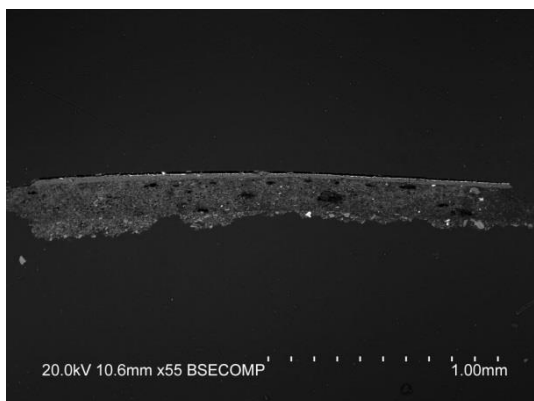
**Fig. A I. 231 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e vermelhas.  
2 – Camada de bolo de cor laranja, com algumas partículas pretas e vermelhas.



**Fig. A I. 232 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 233 e A I. 234 - SEM - BSE, ampliação de 55 x e 180 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso aparente ser evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso), embora a granulometria seja mais regular comarativamente com as camadas de gesso grosso observadas em algumas amostras. Espessura de 50 a 70  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 150 a 175  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).



2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea. Espessura média de 20  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E67\_ EDS\_GESSO GROSSO

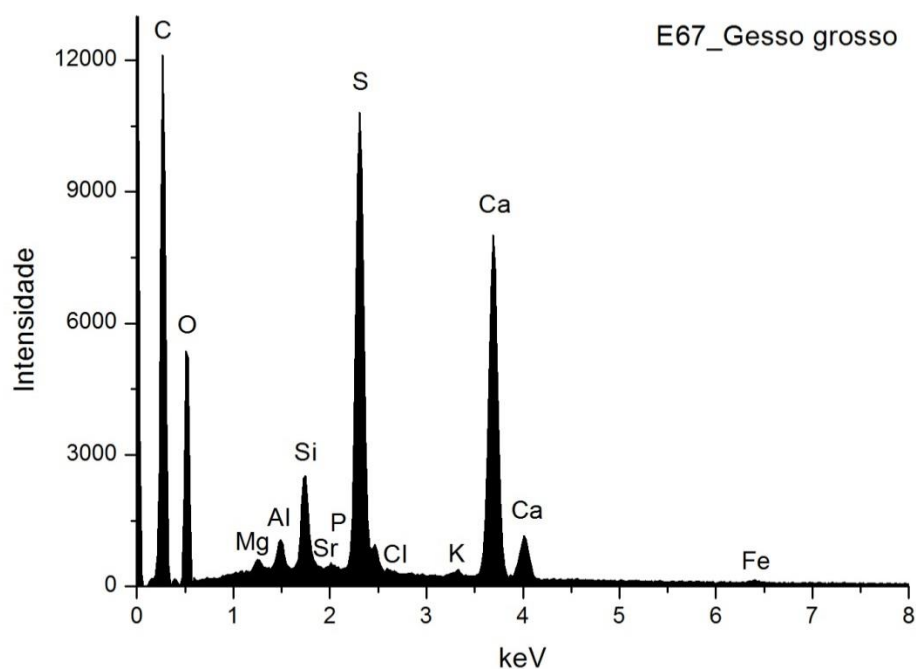


Fig. A I. 235 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	K	At norm 100% Ca/S
Wt %	13,28	10,48	0,36	1,58	0,71	0,38	0,21	0,32	0,24	0,15	
Wt norm 100%	10,24	8,08	0,27	1,22	0,54	0,29	0,16	0,25	0,19	0,12	
At norm 100%	3,87	3,82	0,05	0,66	0,31	0,18	0,08	0,07	0,08	0,05	1,01

Tabela A I. 100 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

A deteção de Sr sugere a sua presença na forma de sulfato, tal como detetado na maioria das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E67\_ EDS\_GESSO FINO

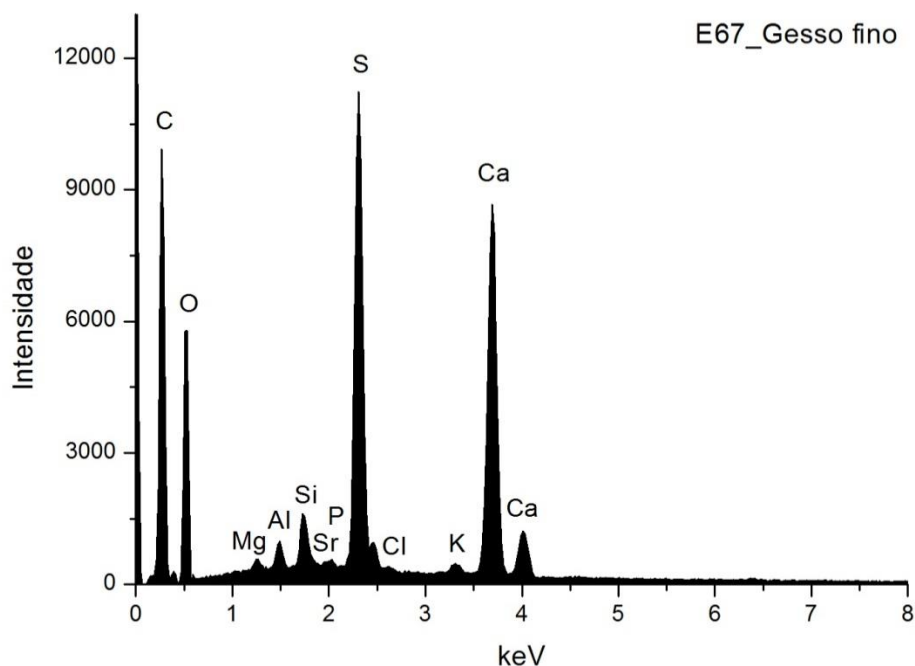


Fig. A I. 236 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Cl	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,66	10,07	0,30	0,84	0,48	0,22	0,19	0,15	0,57	
<b>Wt norm 100%</b>	12,26	7,88	0,23	0,66	0,37	0,17	0,15	0,11	0,45	
<b>At norm 100%</b>	4,77	3,83	0,04	0,36	0,22	0,11	0,08	0,05	0,18	1,24

Tabela A I. 101 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A deteção de Sr sugere a sua presença na forma de sulfato, tal como detetado na maioria das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E67\_ EDS\_BOLO

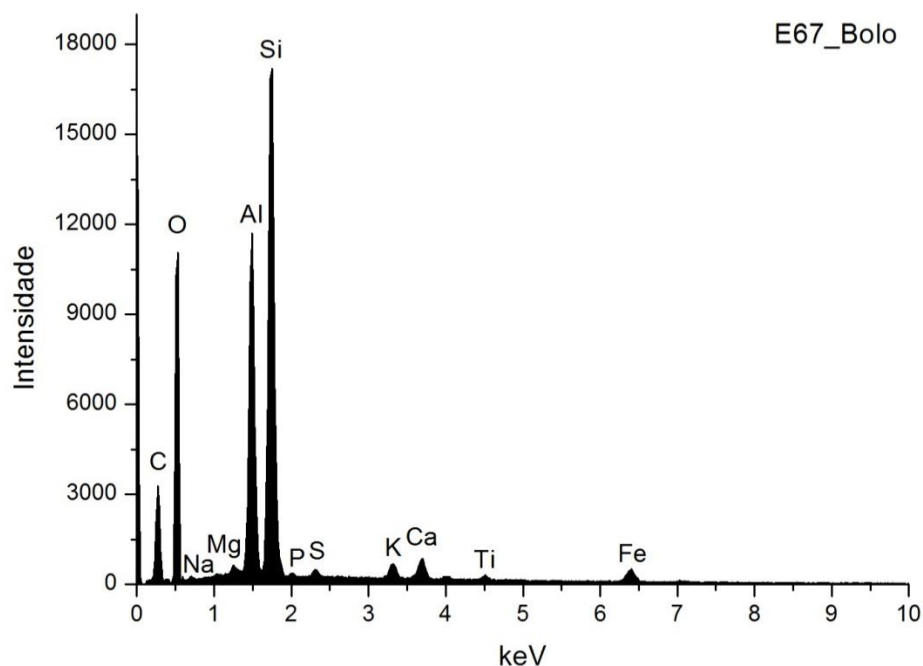


Fig. A I. 237 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	P	At norm 100% Al/Si
Wt %	16,54	11,72	2,15	0,49	0,86	1,4	0,22	0,49	0,32	0,11	
Wt norm 100%	16,14	11,44	2,10	0,48	0,84	1,37	0,21	0,48	0,32	0,11	
At norm 100%	9,86	7,27	0,65	0,34	0,37	0,58	0,16	0,17	0,17	0,06	0,74

Tabela A I. 102 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E67\_ EDS\_OURO

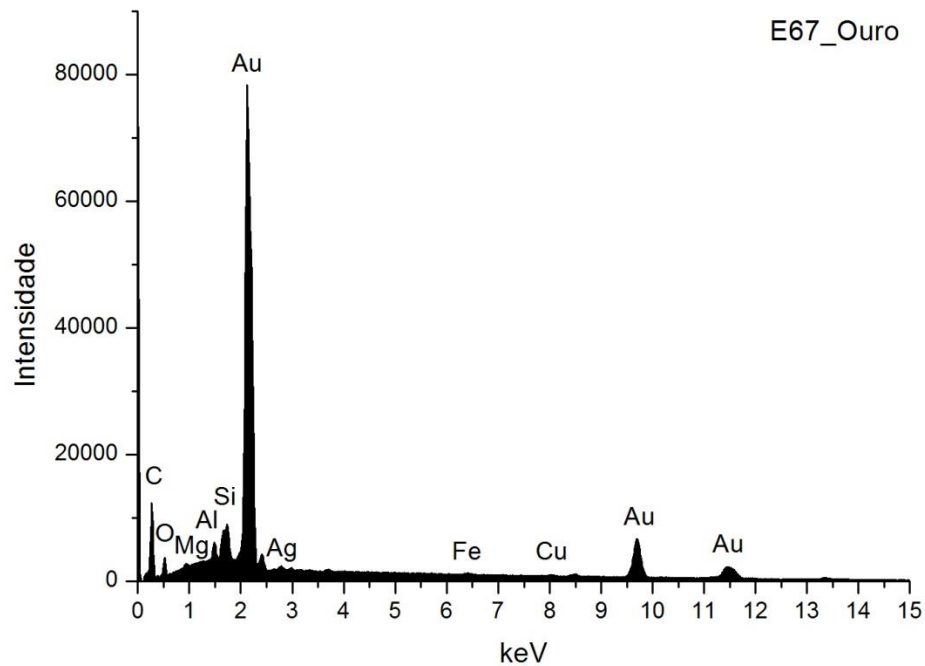


Fig. A I. 238 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	96,8	2,6	0,6	23,22

Tabela A I. 103 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## PORTO

### IGREJA DE SÃO FRANCISCO

#### RETÁBULO LATERAL DE NOSSA SENHORA DA GRAÇA (*SENHORA DA ROSA*)

TALHA – 1743

(desenho de Francisco do Couto e Azevedo; talha de Manuel da Costa de Andrade)

(Brandão 1986, 427-430)

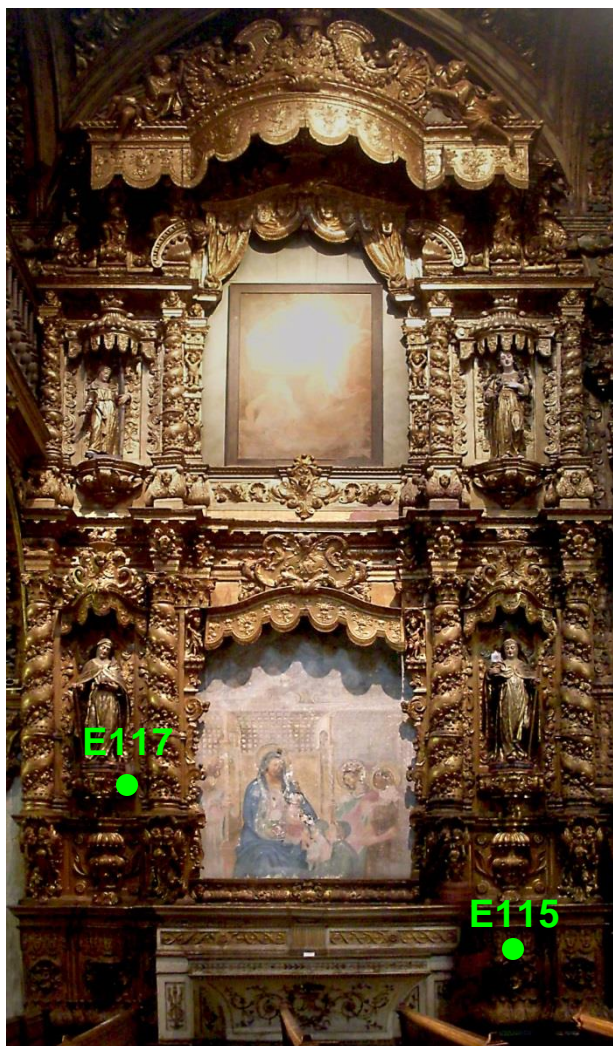


Fig. A I. 239

Retábulo em talha dourada e policromada, de planta reta, dois corpos e três tramos, definidos por colunas de espiras com anel no terço inferior e enroladas por festões e laçarias. As colunas terminam em capitel coríntio, seguido de entablamento contínuo, no primeiro corpo, e interrompido, no segundo corpo, com arquitrave e cornija.

As colunas do primeiro corpo assentam em plintos misulados, decorados por acantos e atlantes. O nicho deste corpo é definido por dois quartelões (laterais), perfil de acantos e remate curvo de lambrequins (falso baldaquino), e encimado por cartela de acantos com monograma MA.

O tramo central do segundo corpo apresenta estrutura idêntica, com entablamento interrompido por remate em frontão ondulado, com lambrequins e drapeados presos lateralmente nos quartelões.

Os tramos laterais são definidos pelas colunas, apresentam nicho apainelado (intercolúnios) com mísula harmoniosas de acantos e remate em falso baldaquino com lambrequins, sendo os do primeiro corpo encimados por uma cartela de aletas, volutas e acantos.

O ático termina em dossel de lambrequins, tipo sanefa, assente em quartelões, e é encimado por frontão de aletas e volutas ladeadas por dois anjos, com decoração de encanastrados.

Embasamento em plintos de secção retangular, de gramática decorativa fitomórfica, com mesa de altar (de estilo posterior) adossada à estrutura.

Este retábulo reflete o caráter conservador e tradicionalista das oficinas do norte do país, que interpretam o estilo joanino mantendo alguns elementos estruturais e decorativos de períodos anteriores.

Medidas gerais máximas:

11,30 m x 6,00 m.

## E115\_AMOSTRA DE OURO MATE



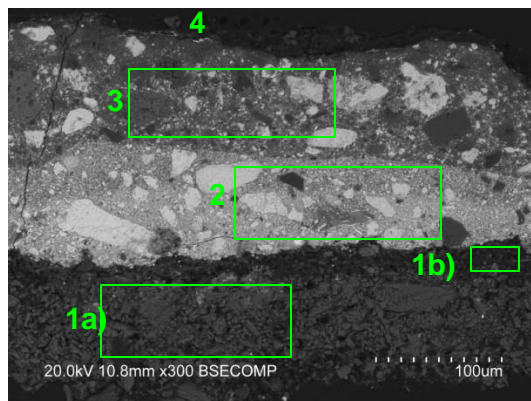
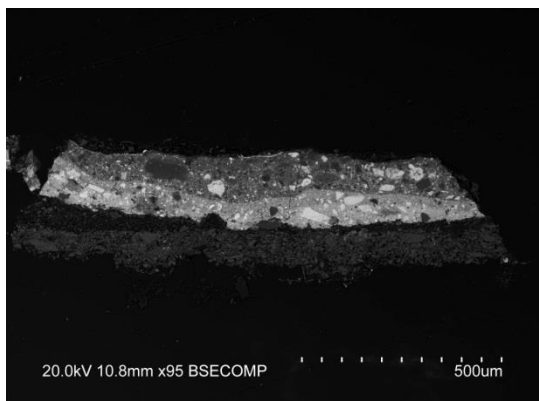
**Fig. A I. 240 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas áreas acastanhadas.
- 2 – Camada de tinta branca com partículas alaranjadas.
- 3 – Camada de tinta amarela aplicada sob a folha de ouro.



**Fig. A I. 241 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 4 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre a camada de tinta amarela.



**Figs. A I. 242 e A I. 243 - SEM - BSE, ampliação de 95 x e 300 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM. A maior espessura das camadas aplicadas sobre o ouro proporcionalmente às camadas de sulfato de cálcio, e comparativamente com a imagem de OM, deve-se ao facto de a amostra analisada por EDS corresponder a um segundo corte recolhido do mesmo ponto. Neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura média de 120  $\mu\text{m}$ .

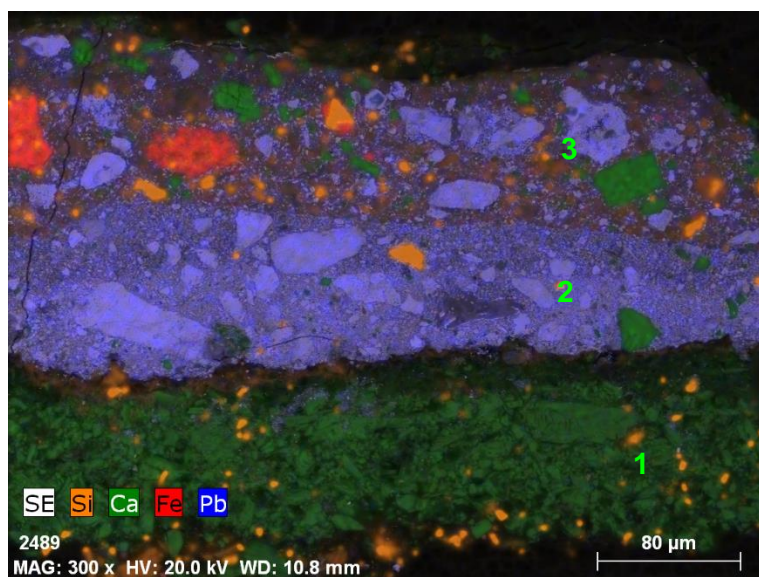
1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora a reduzida espessura não permita avaliar em pormenor a sua estrutura. Espessura de 10 a 75  $\mu\text{m}$ .

2 - Camada de tinta branca com partículas de tamanho e forma heterogêneas. Espessura de 50 a 100  $\mu\text{m}$ .



3 – Camada de tinta amarela com partículas de tamanho e forma heterogêneas. Espessura de 50 a 120  $\mu\text{m}$ .

4 – Folha metálica aplicada sobre a camada de tinta amarela.



**Fig. A I. 244 - SEM – SE, mapa de distribuição elemental (ampliação 300 x):**

As camadas de tinta branca (2) e amarela (3) terão como componentes principais pigmentos de chumbo (2) e pigmentos de chumbo e ferro (3).

## E115\_EDS\_GESSO GROSSO

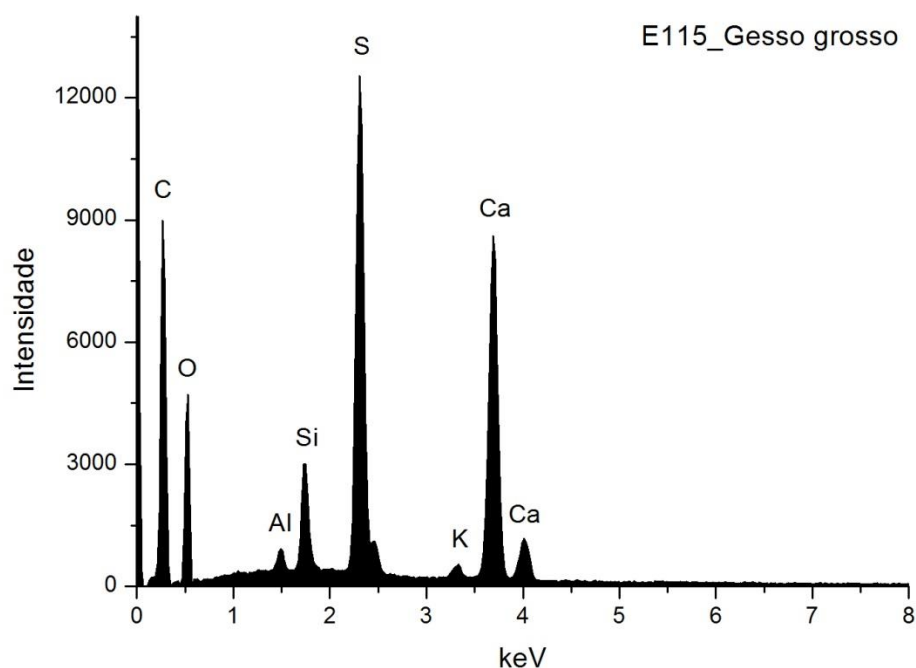


Fig. A I. 245 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	K	At norm 100% Ca/S
Wt %	18,52	11,96	1,70	0,37	0,74	
Wt norm 100%	13,89	8,97	1,28	0,28	0,56	
At norm 100%	5,41	4,37	0,71	0,16	0,22	1,24

Tabela A I. 104 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## E115\_ EDS\_GESSO FINO

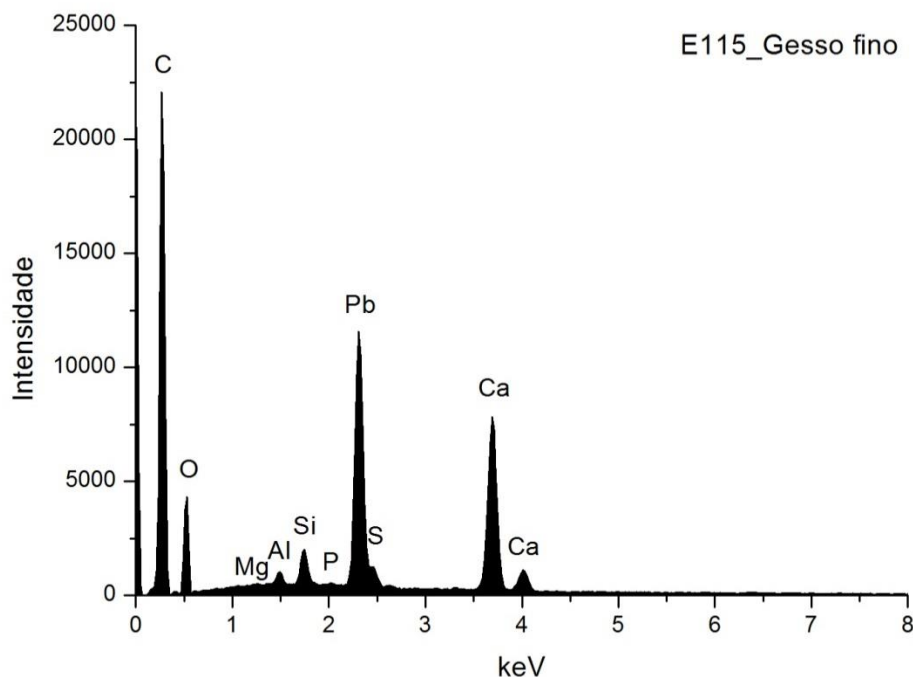


Fig. A I. 246 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Pb	Si	Al	Mg	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	12,19	7,84	1,64	0,90	0,44	0,12	0,09	
<b>Wt norm 100%</b>	8,38	5,39	1,12	0,62	0,30	0,08	0,06	
<b>At norm 100%</b>	2,96	2,38	0,08	0,31	0,16	0,05	0,03	1,24

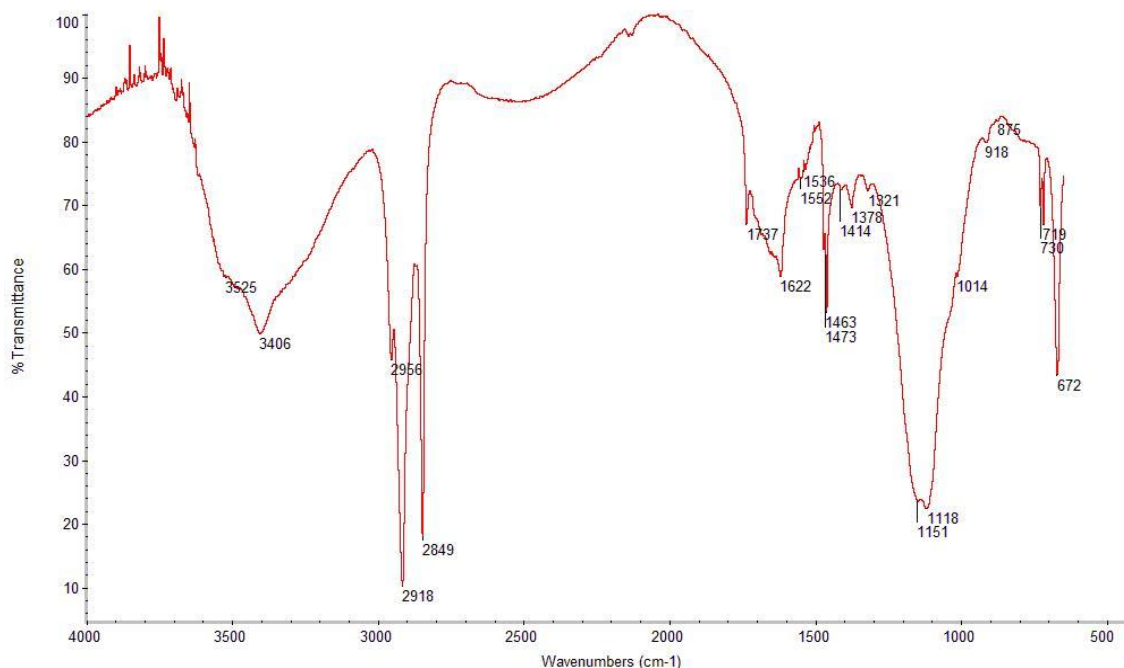
Tabela A I. 105 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atómica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A deteção de Pb poderá dever-se a contaminação da camada de tinta branca suprajacente.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E115\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA\_CAMADA 1



**Fig. A I. 247 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação branca assinalada na camada 1da imagem de PLM.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Sulfato de cálcio:

3525, 3406  $\text{cm}^{-1}$  - elongações O-H

1622  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

1151, 1118, 1014  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

1552  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

#### Cera:

2918, 2849  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H

1737  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

Dupleto 1472 / 1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H em grupos  $\text{CH}_2$

Dupleto 719 / 729  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  *rocking*

### **Comentários**

A cera detetada poderá esta relacionada com uma intervenção de fixação posterior à execução original.

## E115\_ EDS\_TINTA BRANCA\_CAMADA 2

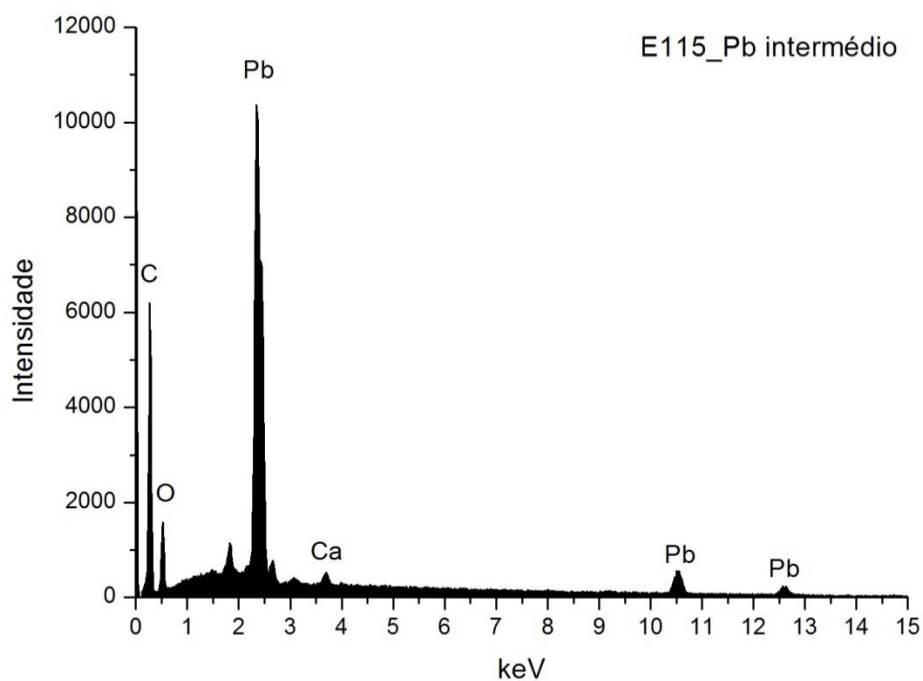


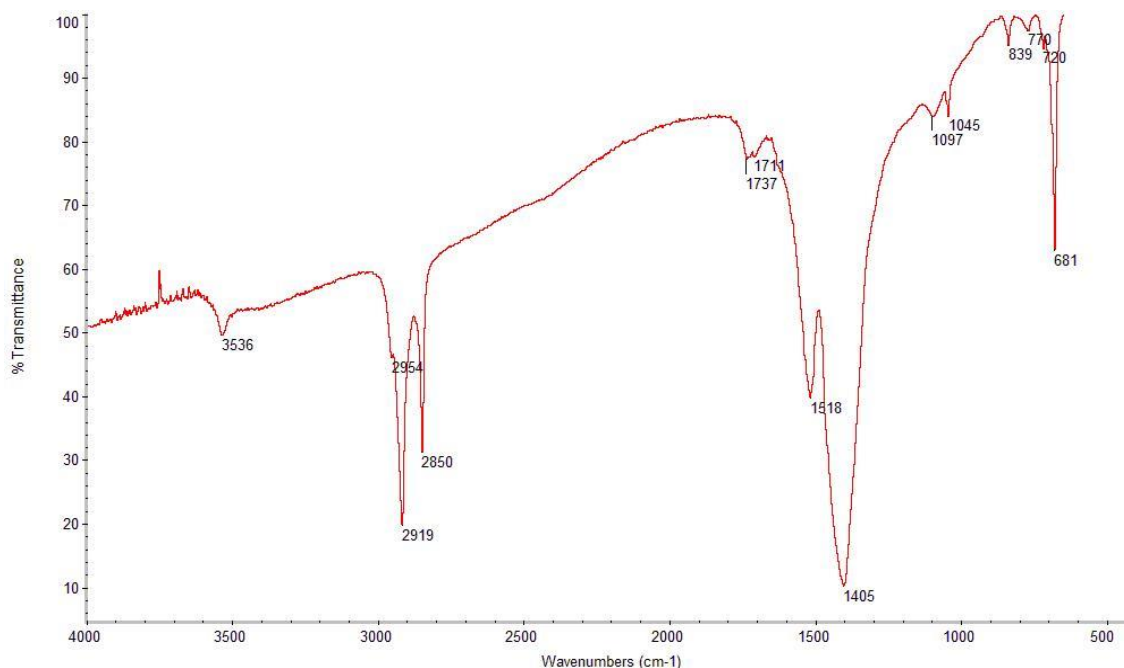
Fig. A I. 248 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Pb	Ca
Wt %	43,89	1,23
Wt norm 100%	52,40	1,47
At norm 100%	6,57	0,95

Tabela A I. 106 - Tabela com os resultados da quantificação.

A análise química sugere que os componentes principais são branco de chumbo, eventualmente misturado com vermelho de chumbo (partículas alaranjadas). O Ca poderá estar presente sob a forma de carbonato, como extensor do pigmento branco.

## E115\_FTIR\_ TINTA BRANCA\_CAMADA 2



**Fig. A I. 249 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de tinta branca.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Branco de chumbo:

- 3536  $\text{cm}^{-1}$  – alongação O-H
- 1737  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C=O do grupo carbonato
- 1405  $\text{cm}^{-1}$  – alongação assimétrica C-O em grupos carbonato
- 1045  $\text{cm}^{-1}$  – alongação assimétrica C-O em grupos carbonato
- 681  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-O em grupos carbonato

#### Óleo:

- 2919, 2850  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-H
- 1711  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C=O
- 720  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  *rocking*

#### Carboxilatos de chumbo:

- 2919, 2850  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-H
- 1518  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$
- 720  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  *rocking*

### **Comentários**

A banda a 838  $\text{cm}^{-1}$  (deformação C-O em grupos carbonato) indica a presença de cerussite ( $\text{PbCO}_3$  – carbonato de chumbo).

# E115\_EDS\_TINTA AMARELA\_CAMADA 3

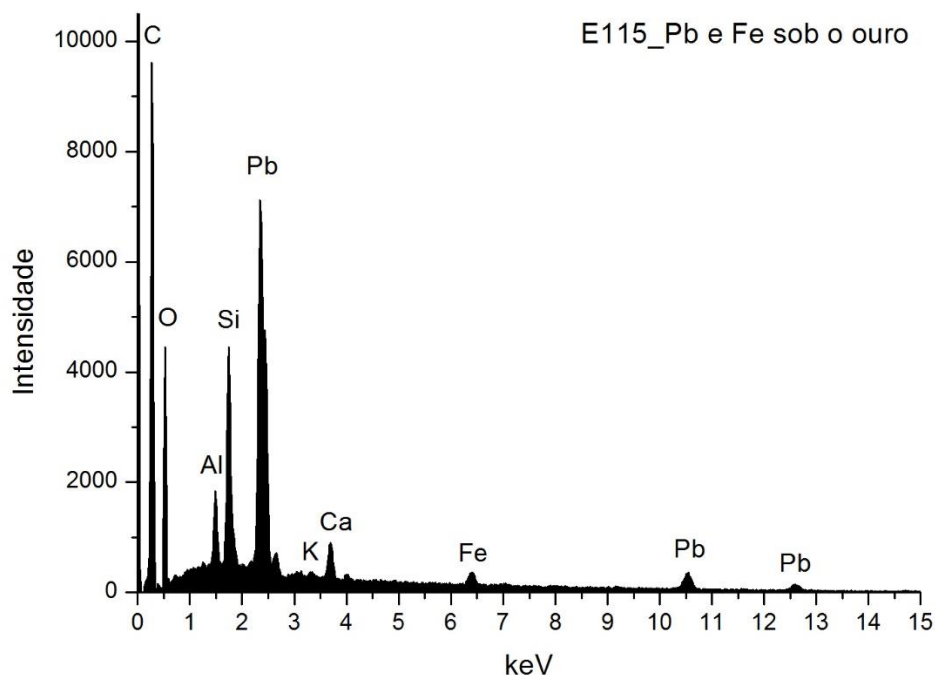


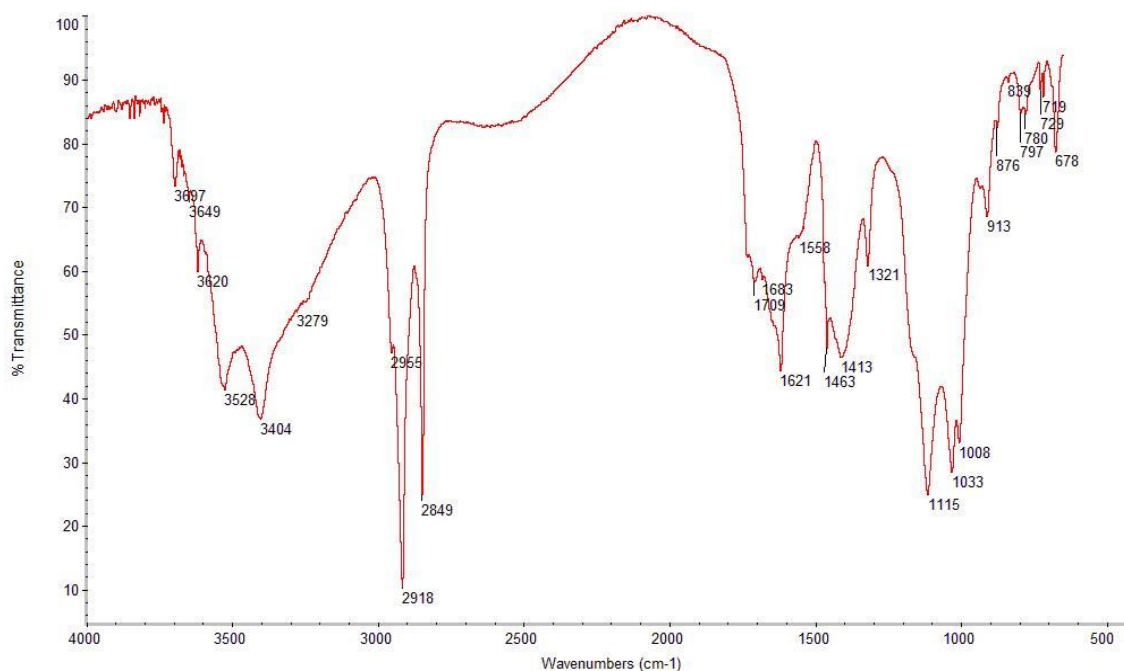
Fig. A I. 250 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

	Pb	Si	Ca	Fe	Al	K	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	19,05	3,17	1,62	1,57	1,31	0,18	
<b>Wt norm 100%</b>	25,37	4,23	2,16	2,09	1,75	0,23	
<b>At norm 100%</b>	2,31	2,83	1,01	0,71	1,22	0,11	0,43

Tabela A I. 107 - Tabela com os resultados da quantificação.

A análise química sugere que os componentes principais são amarelo de cumbo (óxido), eventualmente misturado com óxidos de ferro e bolo amarelos.

## E115\_FTIR\_TINTA AMARELA\_CAMADA 3



**Fig. A I. 251 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de tinta amarela.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Branco de chumbo (hidrocerussite + cerussite):

1413  $\text{cm}^{-1}$  – elongação assimétrica C-O em grupos carbonato  
839, 678  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-O em grupos carbonato

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3528, 3404  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1683, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H  
1115  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3697, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1115, 1033  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si  
1008  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al  
913  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH  
797  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O

#### Material proteico:

~1650  $\text{cm}^{-1}$  – amida I  
1558  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

#### Cera:

2918, 2848  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H  
~1730  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O  
Duplete 719/729  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  *rocking*



Óleo:

1709  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

Oxalatos:

1321  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-O em grupos  $\text{COO}^-$

### **Comentários**

Embora as bandas da cera se sobreponham às do óleo, a banda a 1709  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de um óleo secativo envelhecido.

A deteção de cola animal e óleo sugere o uso de uma emulsão de cola e óleo como aglutinante.

A cera detetada poderá estar relacionada com uma intervenção de fixação do ouro efetuada na década de 80 do século XX.

A cor amarela poderá ter origem num pigmento terra, como o ocre amarelo, uma vez que se detectaram minerais argilosos do grupo da caulinite.

## E115\_ EDS\_OURO

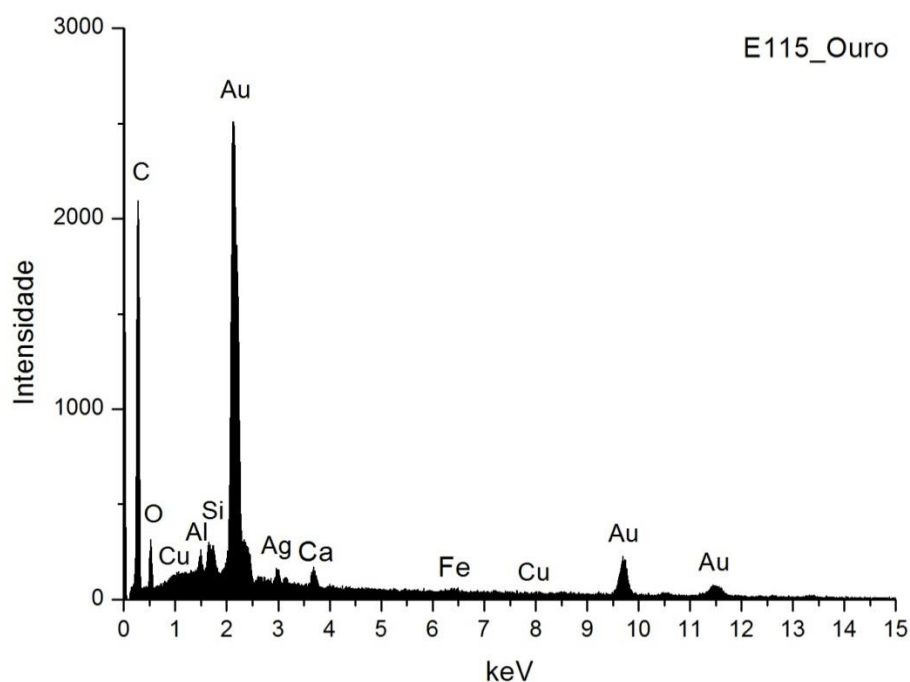


Fig. A I. 252 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 4 da imagem de SEM.

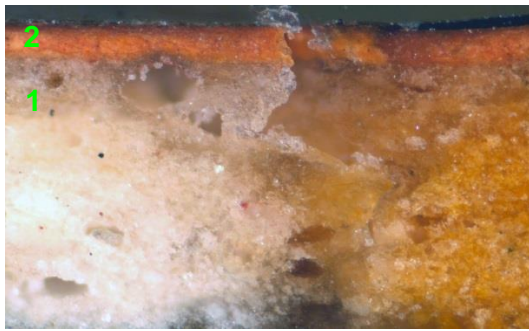
Wt norm 100%	Au	Ag	QUILATES
	92,9	7,1	22,29

Tabela A I. 108 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

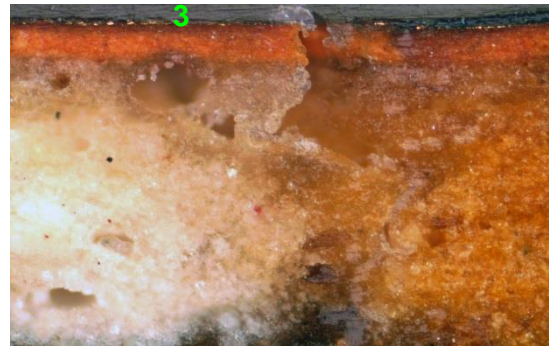
## E117\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 253 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

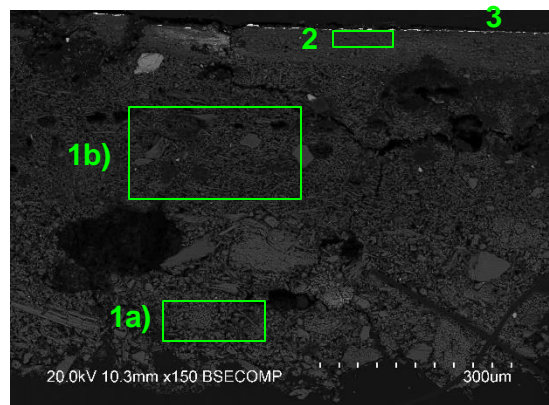
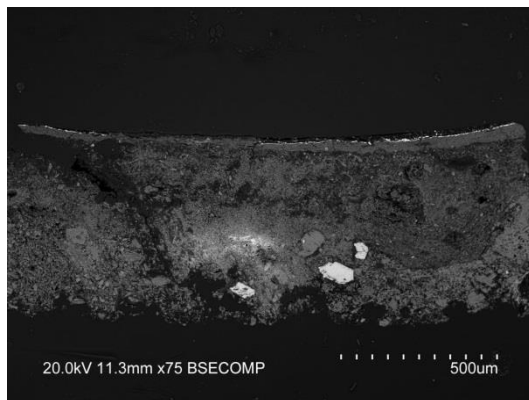
1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea e áreas acastanhadas. Notam-se poros e marcas de fissuração.

2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada.



**Fig. A I. 254 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 255 e A I. 256 - SEM - BSE, ampliação de 75 x e 150 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino e a fissuração provavelmente resultante da degradação da estrutura da preparação:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 200 a 285  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 220 a 240  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 - Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea. Espessura de 40 a 60  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E117\_ EDS\_GESSO GROSSO

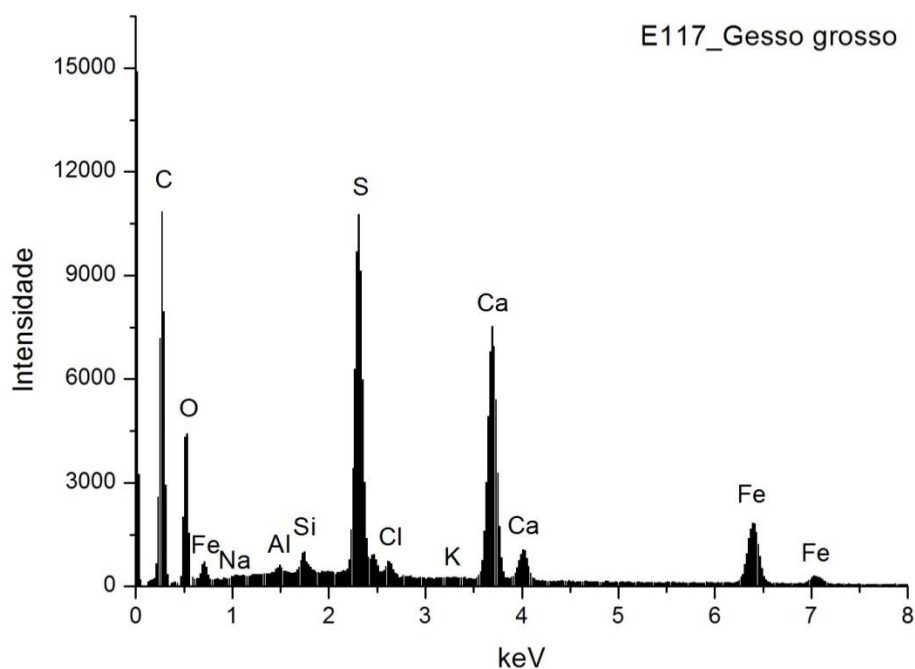


Fig. A I. 257 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

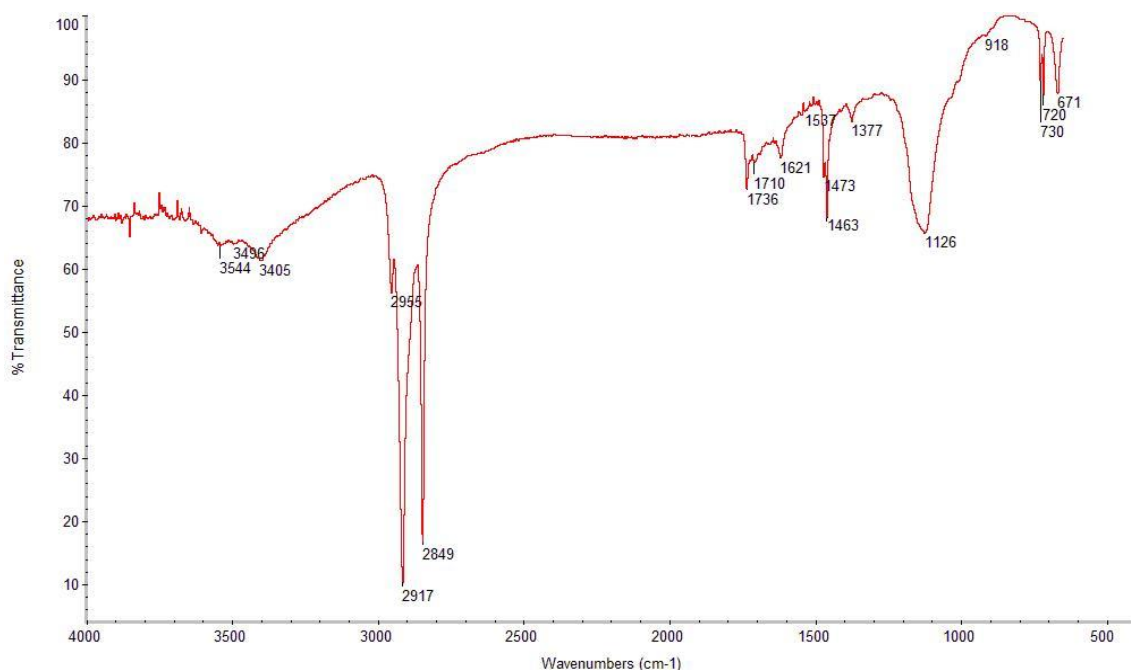
	Ca	S	Si	Al	Fe	Cl	Na	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,21	11,07	0,61	0,28	9,08	0,64	0,28	0,18	
<b>Wt norm 100%</b>	11,42	8,31	0,46	0,21	6,82	0,48	0,21	0,14	
<b>At norm 100%</b>	4,59	4,17	0,26	0,13	1,97	0,22	0,15	0,06	1,10

Tabela A I. 109 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## E117\_FTIR\_ GESSO GROSSO



**Fig. A I. 258 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de gesso grosso assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Sulfato de cálcio:

- 3544, 3405  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H
- 1126  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$
- 671  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cera:

- 2917, 2847  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H
- 1736  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O
- Dupleto 1473/1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H
- Dupleto 720/730  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  *rocking*

### **Comentários**

A cera detetada poderá estar relacionada com uma intervenção de fixação do ouro efetuada na década de 80 do século XX.

## E117\_ EDS\_GESSO FINO

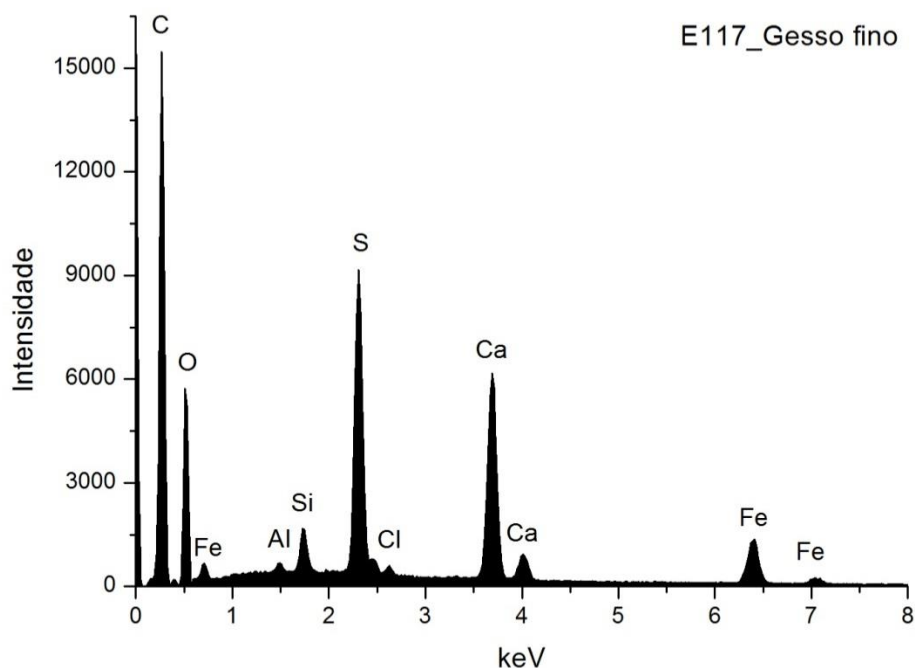


Fig. A I. 259 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

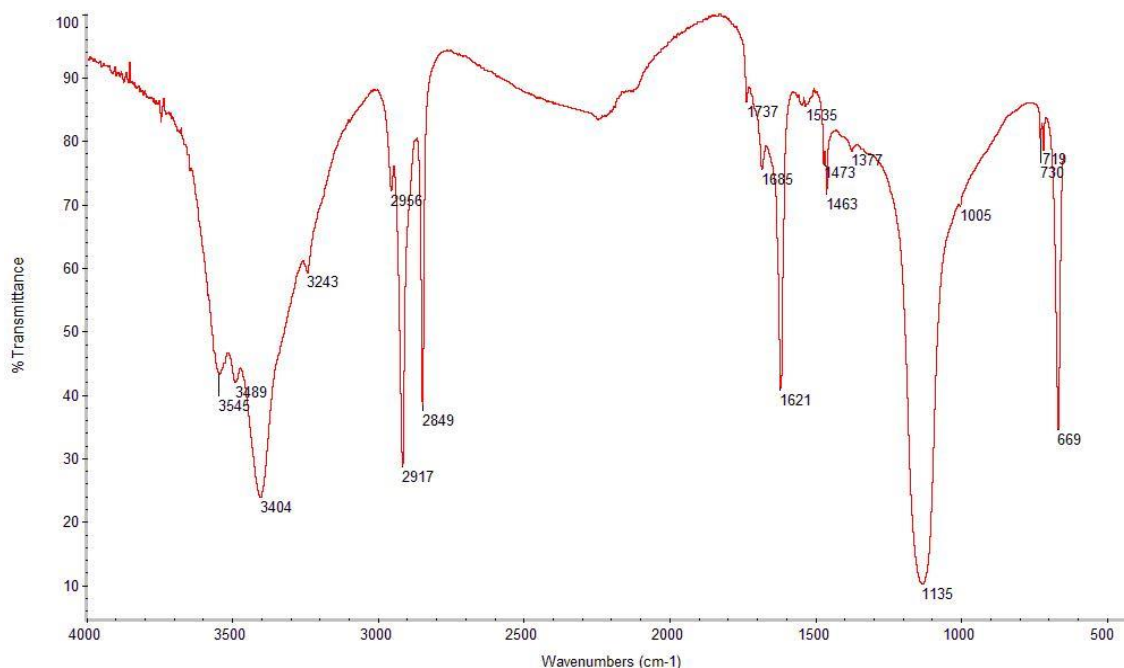
	Ca	S	Si	Al	Fe	Cl	At norm 100% Ca/S
Wt %	11,05	7,37	0,82	0,21	5,90	0,26	
Wt norm 100%	7,67	5,12	0,57	0,14	4,10	0,18	
At norm 100%	2,82	2,35	0,30	0,08	1,08	0,07	1,20

Tabela A I. 110 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## E117\_FTIR\_ GESSO FINO



**Fig. A I. 260 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de gesso fino assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

- 3545, 3404, 3243  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1685, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H
- 1135  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$
- 669  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Material proteico (cola animal):

- $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  – amida I (banda não resolvida com as absorção a 1685, 1621  $\text{cm}^{-1}$ )
- 1535  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

#### Cera:

- 2917, 2849  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H
- 1737  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O
- Dupleto 1473/1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H
- Dupleto 719/730  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_2$  *rocking*

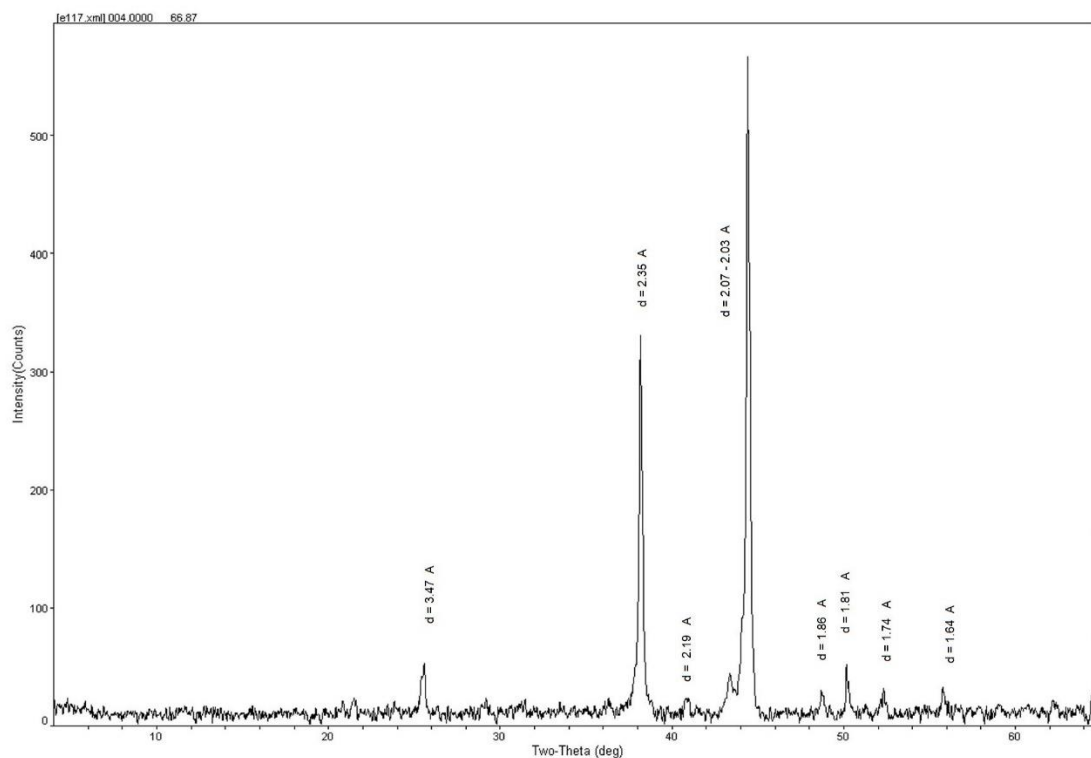
### **Comentários**

As bandas atribuídas à presença de cola têm muito fraca intensidade, pelo que não é inequívoca a sua identificação.

A cera detetada poderá estar relacionada com uma intervenção de fixação do ouro efetuada na década de 80 do século XX.



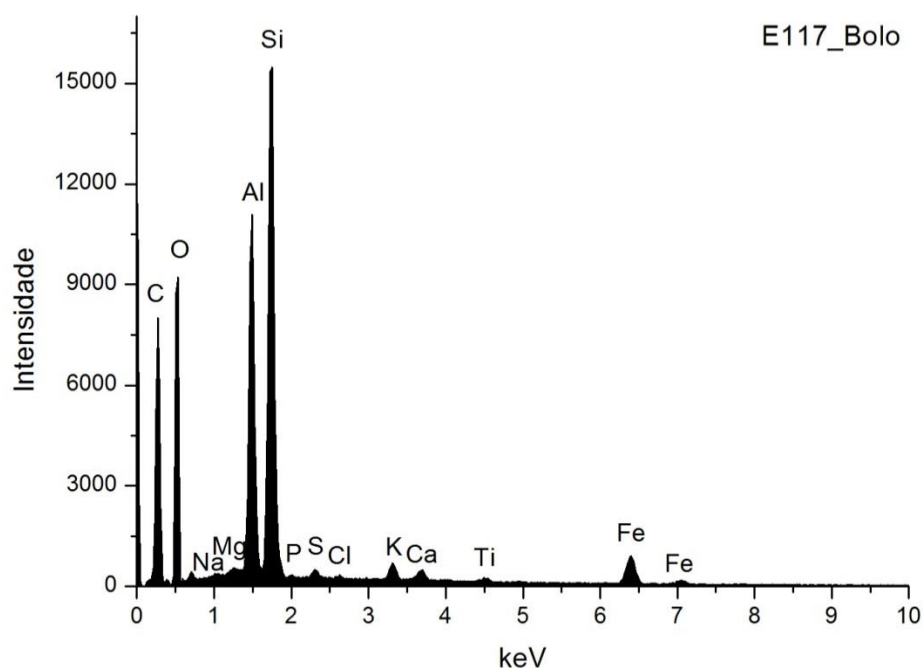
## E117\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 261 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas anidrite (A). É possível que o elevado número de contagens registado na análise desta amostra tenha limitado a identificação de outras fases cristalinas.

# E117\_ EDS\_BOLO



**Fig. A I. 262 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.**

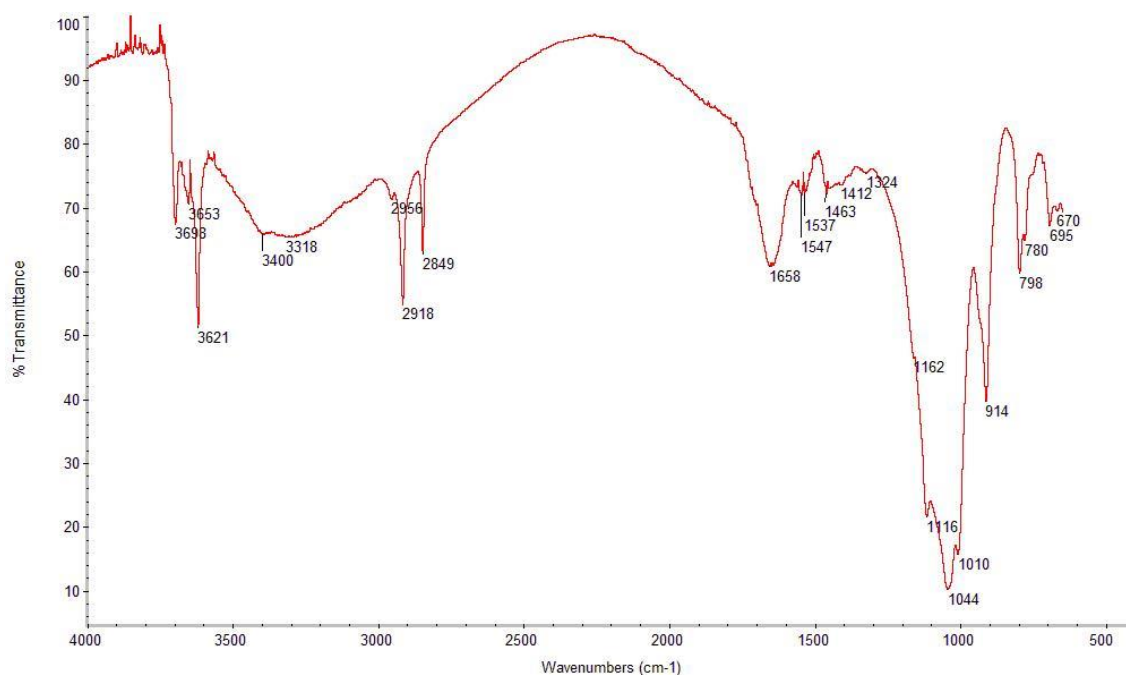
	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl	P	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	14,31	11,14	4,39	0,56	0,77	0,66	0,49	0,43	0,33	0,12	0,07	
<b>Wt norm 100%</b>	10,97	8,54	3,36	0,43	0,59	0,50	0,37	0,33	0,25	0,09	0,05	
<b>At norm 100%</b>	6,14	4,98	0,95	0,28	0,24	0,20	0,26	0,11	0,12	0,04	0,03	0,81

**Tabela A I. 111 - Tabela com os resultados da quantificação.**

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E117\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 263 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3693, 3653, 3621  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1116, 1044  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1010  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 694  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O
- 753  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

#### Cola animal:

- $\sim 3080 \text{ cm}^{-1}$  – sobretom da banda a  $1550 \text{ cm}^{-1}$
- 1658  $\text{cm}^{-1}$  – amida I
- 1547  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  – deformação C-H

#### Cera:

- 2918, 2849  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$
- 1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformações C-H

### **Comentários**

Tal como esperado numa amostra de ouro brunido, detetam-se bandas características de cola animal.

Nos minerais do grupo da caulinite, as elongações Si-O-Si originam uma banda localizada a  $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro obtido, verifica-se que a banda se encontra deslocada para  $1044 \text{ cm}^{-1}$ , o que indica a presença de outros silicatos. Isto poderá significar que o material utilizado no bolo desta amostra tem uma composição diferente dos bolos identificados noutras amostras analisadas.

A cera detetada poderá estar relacionada com uma intervenção de fixação do ouro efetuada na década de 80 do século XX.

As bandas a 3400 e 670  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de vestígios de sulfato de cálcio. A sua presença resulta de uma má separação da camada de bolo relativamente à camada de preparação, no momento da preparação da amostra para análise.

## E117\_ EDS\_OURO

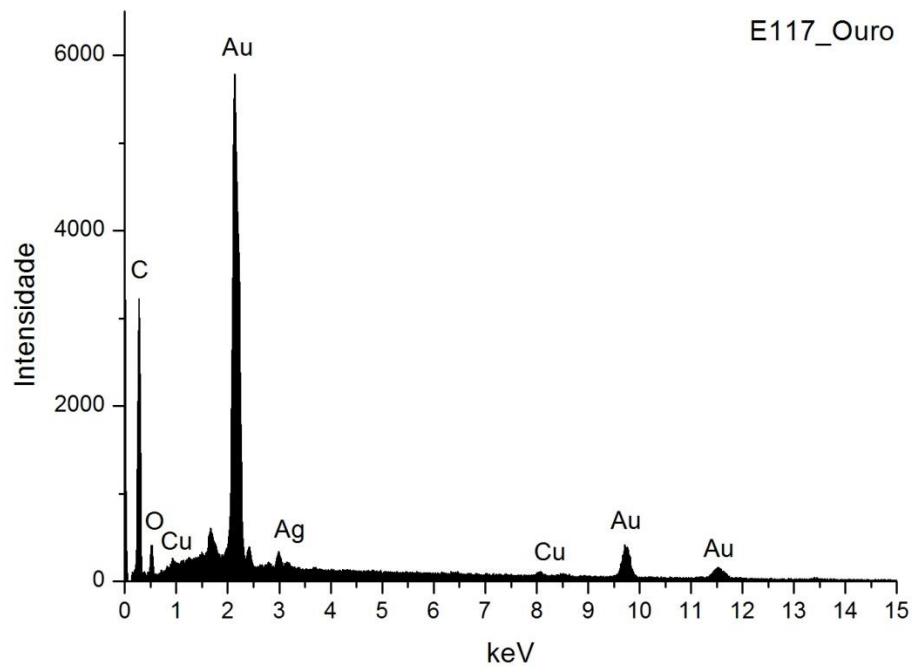


Fig. A I. 264 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu		QUILATES
	94,3	4,1	1,5		22,64

Tabela A I. 112 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

**PORTO**  
**IGREJA DE SÃO FRANCISCO**  
**RETÁBULO LATERAL DOS SANTOS MÁRTIRES DE MARROCOS**

**TALHA – 1750 – 1751**  
**(Manuel Pereira da Costa Noronha, filho de Luís Pereira da Costa)**

(Alves 1989, 246)



**Fig. A I. 265**

Retábulo em talha dourada e policromada, de planta reta, dois corpos e três tramos, definidos por colunas de espiras com anel no terço inferior e enroladas por festões e laçarias que terminam em capitel coríntio.

As colunas do primeiro corpo assentam em plintos misulados, decorados por acantos e atlantes, numa demonstração de equilíbrio, proporção e movimento.

A tribuna do tramo central é definida por moldura de acantos de movimentos sinuosos e é rematado por pequeno nicho onde se apresenta conjunto escultórico sobre o martírio de cinco franciscanos em Marrocos.

O tramo central do segundo corpo apresenta estrutura idêntica, com remate em frontão ondulado com aletas, volutas, cartelas e concheados. Encerra painel em relevo representando o martírio de franciscanos e jesuítas no Japão.

Os tramos laterais são definidos por colunas e apresentam nicho apainelado com mísula de acantos e remate em falso baldaquino, com lambrequins, sendo os do primeiro corpo encimados por uma cartela de aletas, volutas e acantos.

O ático do retábulo termina em dossel de lambrequins, tipo sanefa, assente em quartelões. É encimado por frontão de aletas e volutas ladeadas por dois anjos, com decoração de encanastrados, e anjo coroado ao centro.

Embasamento em plintos de secção retangular com decoração vegetalista, com mesa de altar (de estilo posterior) adossada à estrutura.

Tal como se observa no retábulo lateral de Nossa Senhora da Graça, existente na mesma igreja de São Francisco, esta obra reflete o carácter conservador e tradicionalista das oficinas do norte do país através da persistência de elementos estruturais e decorativos de períodos anteriores na interpretação do novo estilo joanino.

Medidas gerais máximas:

11,30 m x 6,10 m.

## E120\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



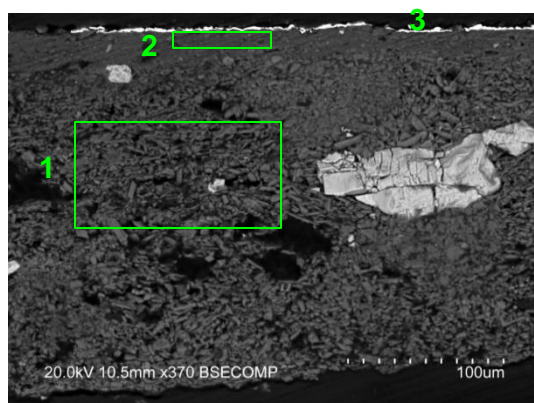
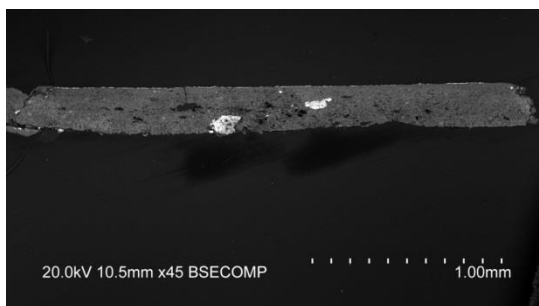
**Fig. A I. 266 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca com algumas partículas acastanhadas.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 267 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 268 e A I. 269 - SEM - BSE, ampliações de 45 x e 370 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 200 a 215  $\mu\text{m}$ . As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 15 a 25  $\mu\text{m}$ .

- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.



## E120\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

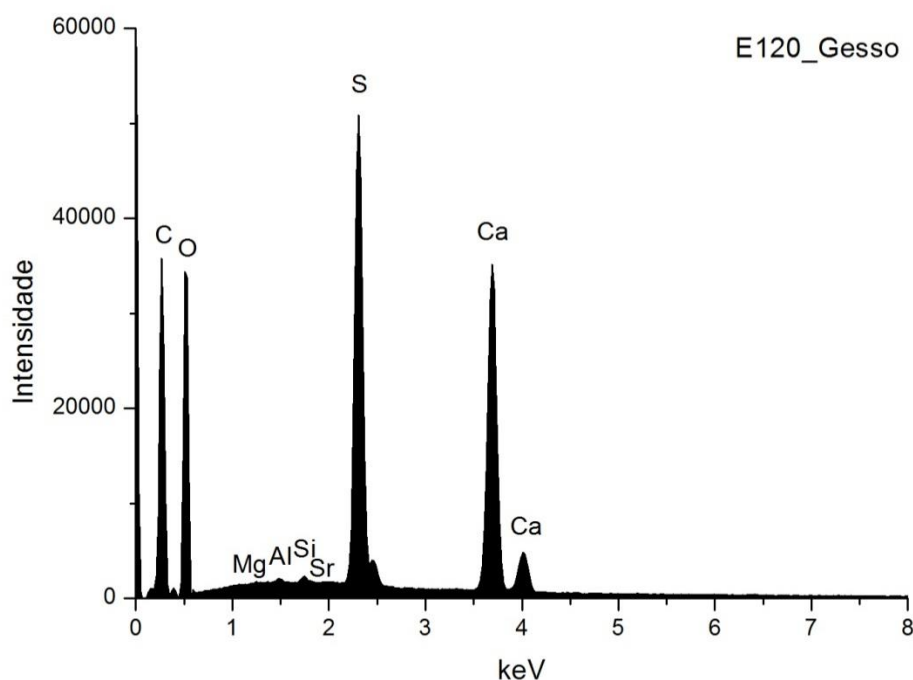


Fig. A I. 270 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
Wt %	16,88	12,19	0,45	0,10	0,19	0,26	
Wt norm 100%	11,17	8,07	0,30	0,07	0,12	0,17	
At norm 100%	4,32	3,90	0,05	0,04	0,07	0,11	1,11

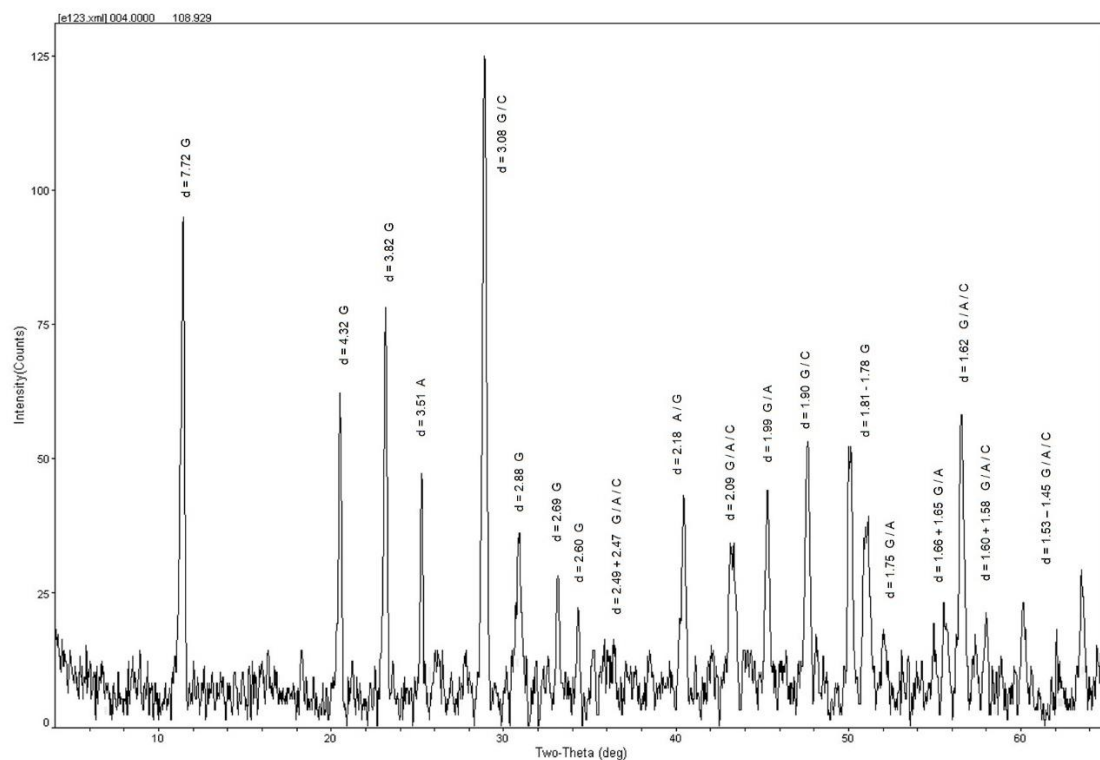
Tabela A I. 113 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atómica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como minerais argilosos.

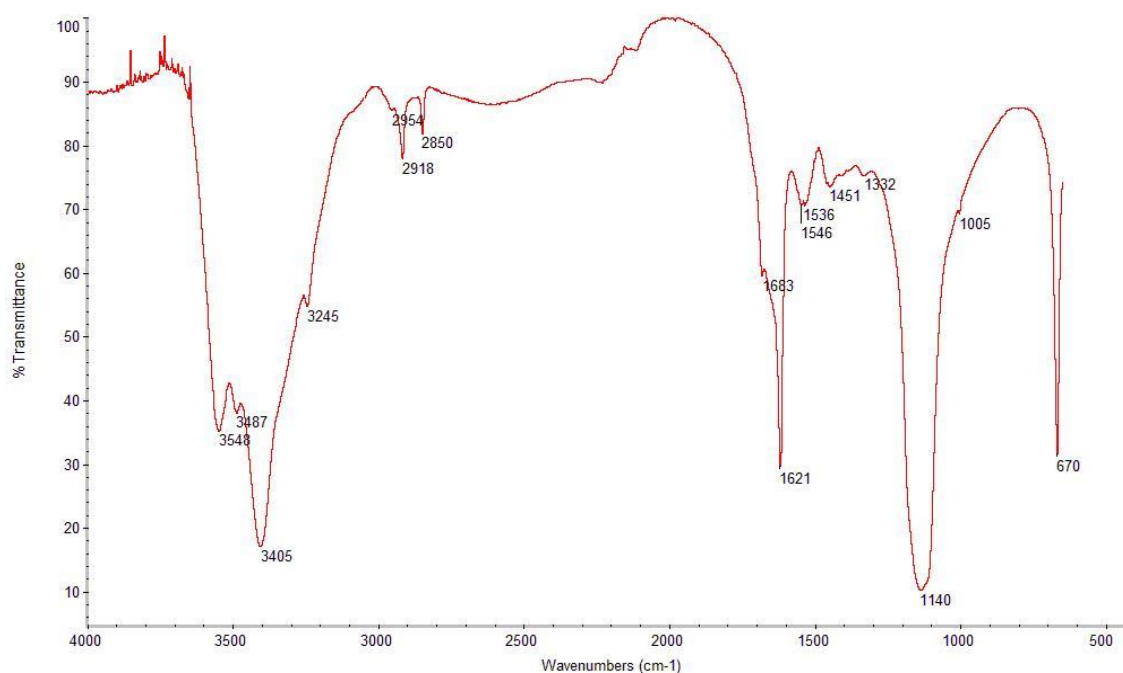
## E120\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 271 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## E120\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 272 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação branca.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

- 3548, 3405, 3245  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1683, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H
- 1140, 1005  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$
- 670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

- $\sim 3080 \text{ cm}^{-1}$  – sobretom da banda a  $1550 \text{ cm}^{-1}$
- $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$  – amida I (banda não resolvida com as absorção a 1685, 1621  $\text{cm}^{-1}$ )
- 1546  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1451  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

#### Vestígios de cera:

- 2918, 2850  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

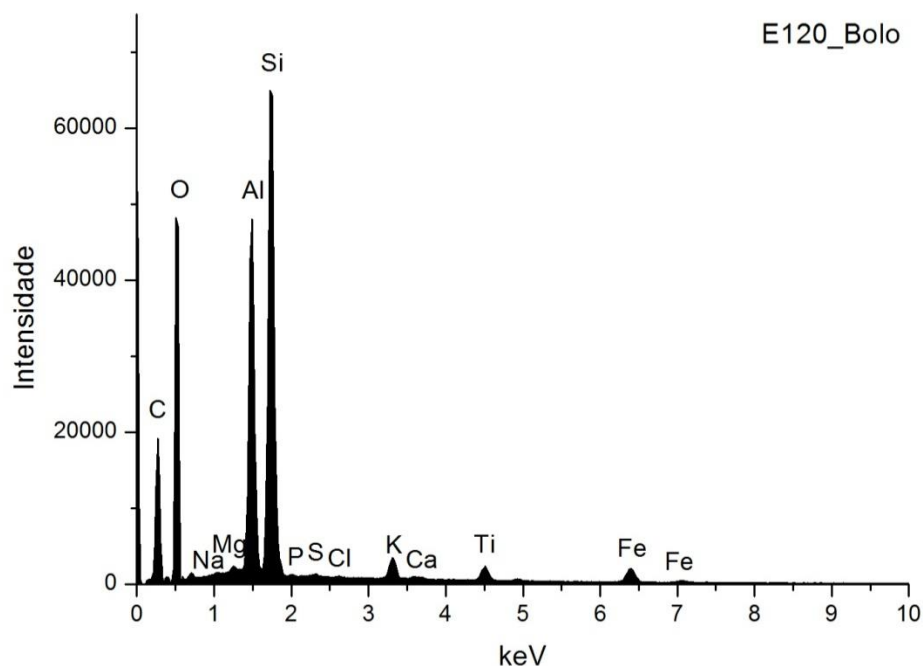


Fig. A I. 273 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl	P	At norm 100% Al/Si
Wt %	16,26	12,87	2,78	0,65	1,34	0,12	0,61	1,76	0,14	0,04	0,10	
Wt norm 100%	13,14	10,42	2,25	0,53	1,09	0,09	0,49	1,42	0,11	0,03	0,08	
At norm 100%	7,81	6,44	0,67	0,36	0,46	0,04	0,36	0,50	0,06	0,01	0,05	0,83

Tabela AI. 114 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## E120\_FTIR\_BOLO

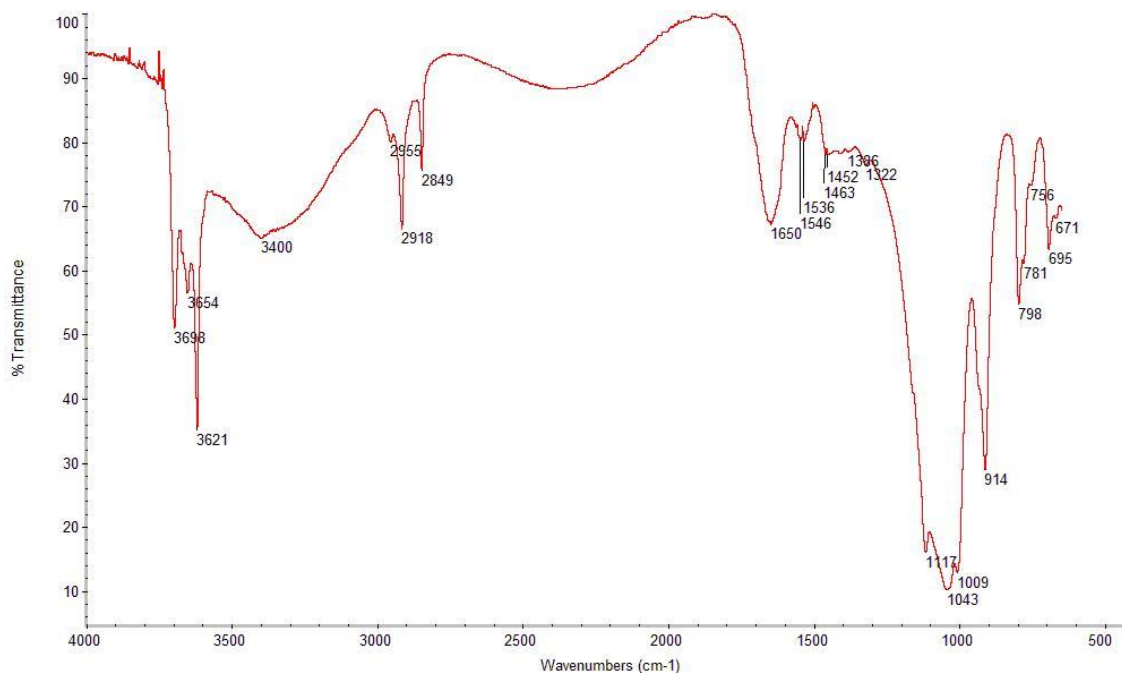


Fig. A I. 274 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.

### Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

- 3693, 3621  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H
- 1117, 1043  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si
- 1009  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al
- 914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH
- 798, 695  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O
- 756  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

#### Cola animal:

- $\sim 3080 \text{ cm}^{-1}$  – sobretom da banda a  $1550 \text{ cm}^{-1}$
- 1650  $\text{cm}^{-1}$  – amida I
- 1546  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1451  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

#### Cera:

- 2918, 2849  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$
- 1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformações C-H

### Comentários

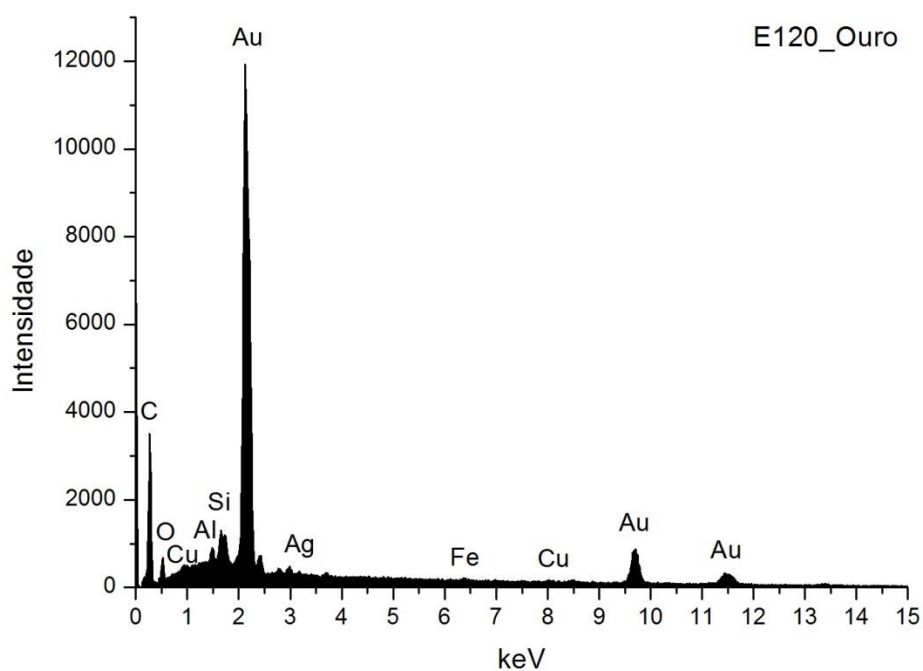
Tal como esperado numa amostra de ouro brunido, detetam-se bandas características de cola animal.

Nos minerais do grupo da caulinite, as elongações Si-O-Si originam uma banda localizada a  $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro obtido, verifica-se que a banda se encontra deslocada para  $1043 \text{ cm}^{-1}$ , o que indica a presença de outros silicatos. Isto poderá significar que o material utilizado no bolo desta amostra tem uma composição diferente dos bolos usados noutras amostras analisadas.

A cera detetada poderá estar relacionada com uma intervenção de fixação do ouro efetuada na década de 80 do século XX.

As bandas a 3400 e 671  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de vestígios de sulfato de cálcio. A sua presença resulta de uma má separação da camada de bolo relativamente à camada de preparação, no momento da preparação da amostra para análise.

## E120\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 275 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

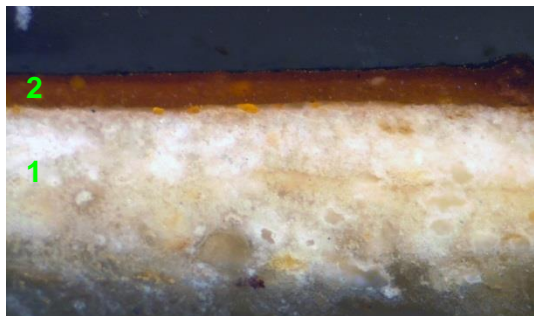
Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	96,5	2,2	1,3	23,16

**Tabela A I. 115 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

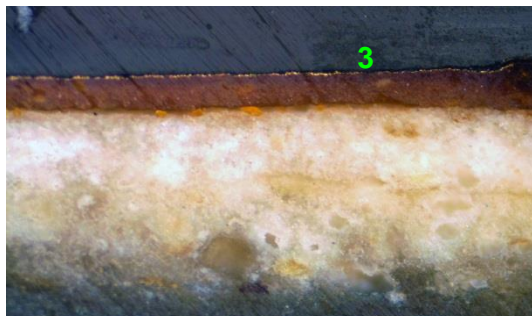
## E122\_AMOSTRA DE OURO MATE



**Fig. A I. 276 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

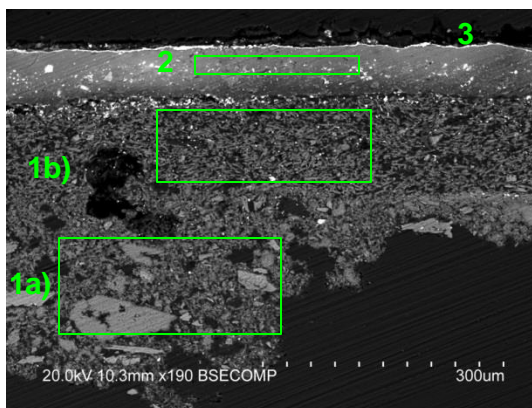
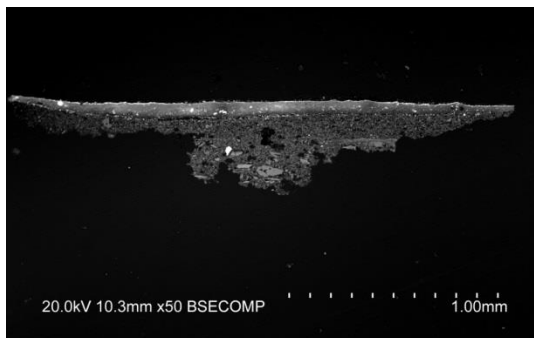
1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas acastanhadas.

2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada. A ausência de irregularidades sugere a impregnação com uma substância oleosa.



**Fig. A I. 277 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 278 e A I. 279 - SEM - BSE, ampliação de 50 x e 190 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM. Neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 50 a 255  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 120 a 140  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada muito compacta e homogênea. Ao contrário do que se observa habitualmente nas camadas de bolo, neste caso não se distinguem partículas além daquelas mais opacas e brilhantes, que surgem dispersas na camada, e corresponderão



a um composto constituído por elementos de número atómico mais elevado. Estas características sugerem que terá sido utilizado outro material misturado com o bolo, ou mesmo em substituição deste, para as áreas de ouro mate. À semelhança do que se observou através da imagem de OM, o facto de não se identificarem facilmente as partículas sugere a utilização de um aglutinante oleosos em substituição da cola proteica utilizada para aglutinar o bolo nas áreas de ouro brunido. Espessura de 40 a 70  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

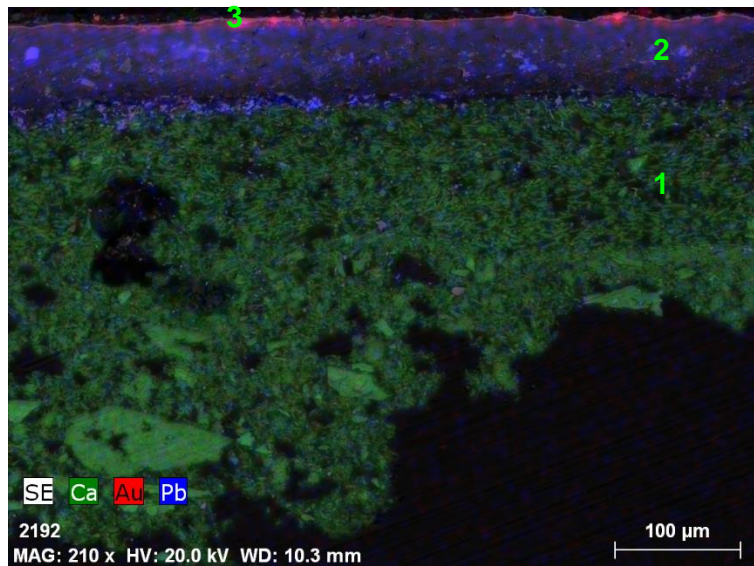


Fig. A I. 280 - SEM – SE, mapa de distribuição elementar (ampliação 210 x):

Observa-se presença de chumbo na camada de bolo (2).

## E122\_EDS\_GESSO GROSSO

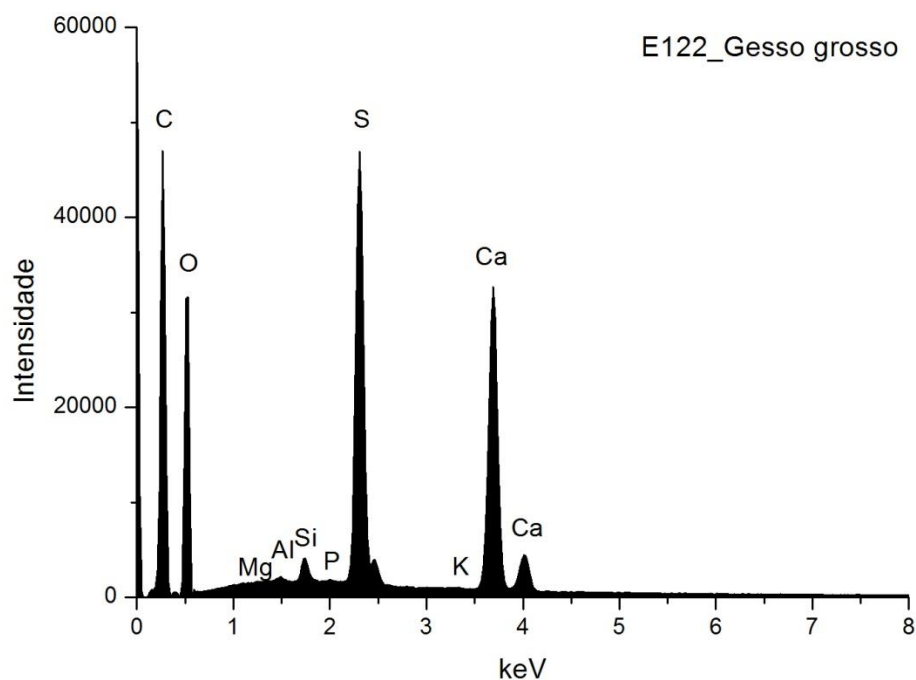


Fig. A I. 281 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	14,80	10,96	0,55	0,22	0,23	0,16	0,06	
<b>Wt norm 100%</b>	10,87	8,05	0,40	0,16	0,17	0,11	0,04	
<b>At norm 100%</b>	4,19	3,87	0,22	0,09	0,11	0,06	0,02	1,08

Tabela A I. 116 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E122\_EDS\_GESSO FINO

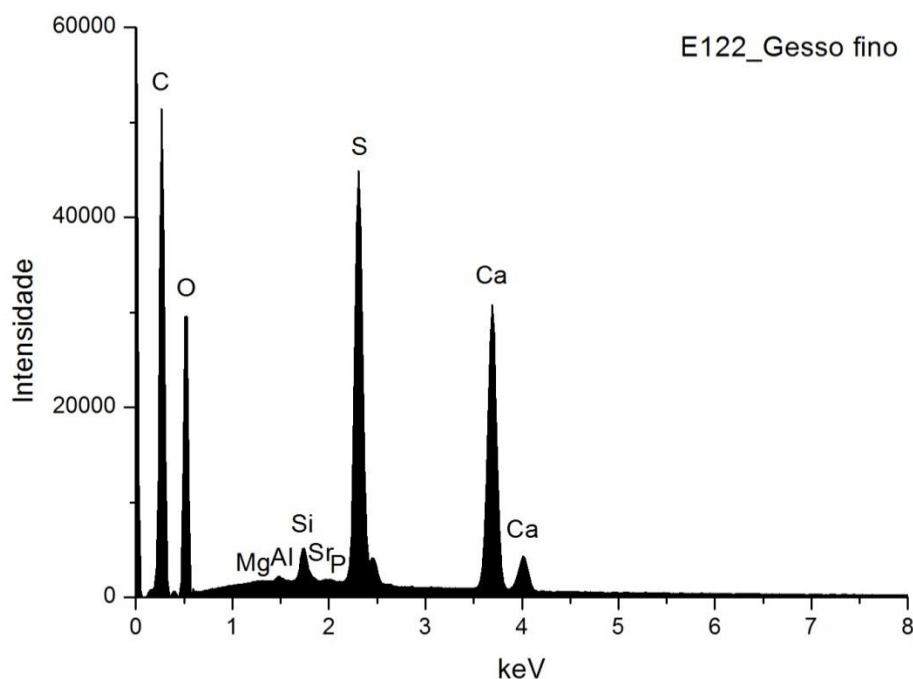


Fig. A I. 282 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	12,81	9,68	0,23	0,58	0,14	0,14	0,12	
<b>Wt norm 100%</b>	8,86	6,70	0,16	0,40	0,10	0,10	0,08	
<b>At norm 100%</b>	3,27	3,09	0,03	0,21	0,05	0,06	0,04	1,06

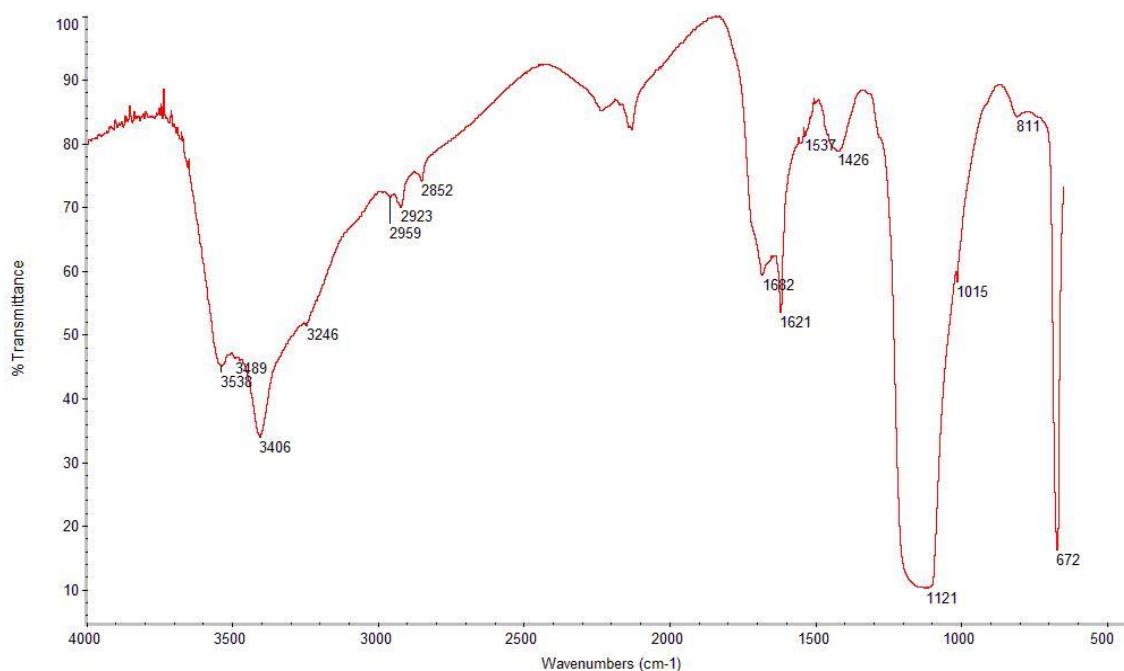
Tabela A I. 117 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## E122\_FTIR\_ PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 283 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação branca assinalada na camada 1 da imagem de PLM.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Sulfato de cálcio:

3538, 3406  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3538, 3406, 3246  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1121  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

2923  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.

1537  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-N-H.

#### Vestígios de cera:

2923, 2852  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

## E122\_EDS\_BOLO

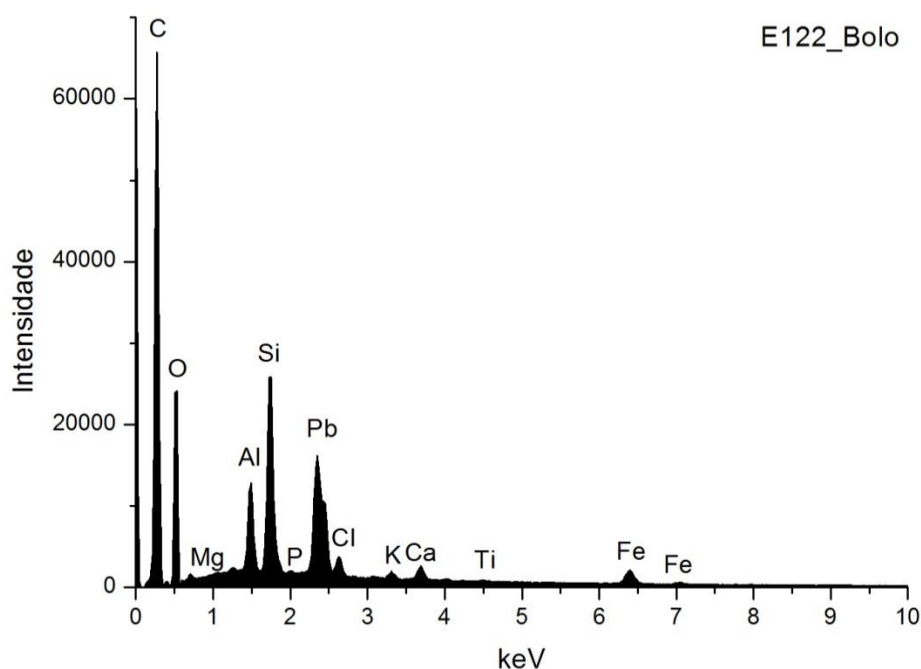


Fig. A I. 284 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Pb	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	Cl	P	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	8,23	4,08	2,27	2,03	0,24	0,25	0,68	0,12	0,44	0,33	
<b>Wt norm 100%</b>	9,34	4,64	2,58	2,31	0,27	0,29	0,77	0,14	0,50	0,03	
<b>At norm 100%</b>	0,70	2,56	1,48	0,64	0,18	0,11	0,30	0,04	0,22	0,02	0,58

Tabela A I. 118 - Tabela com os resultados da quantificação.

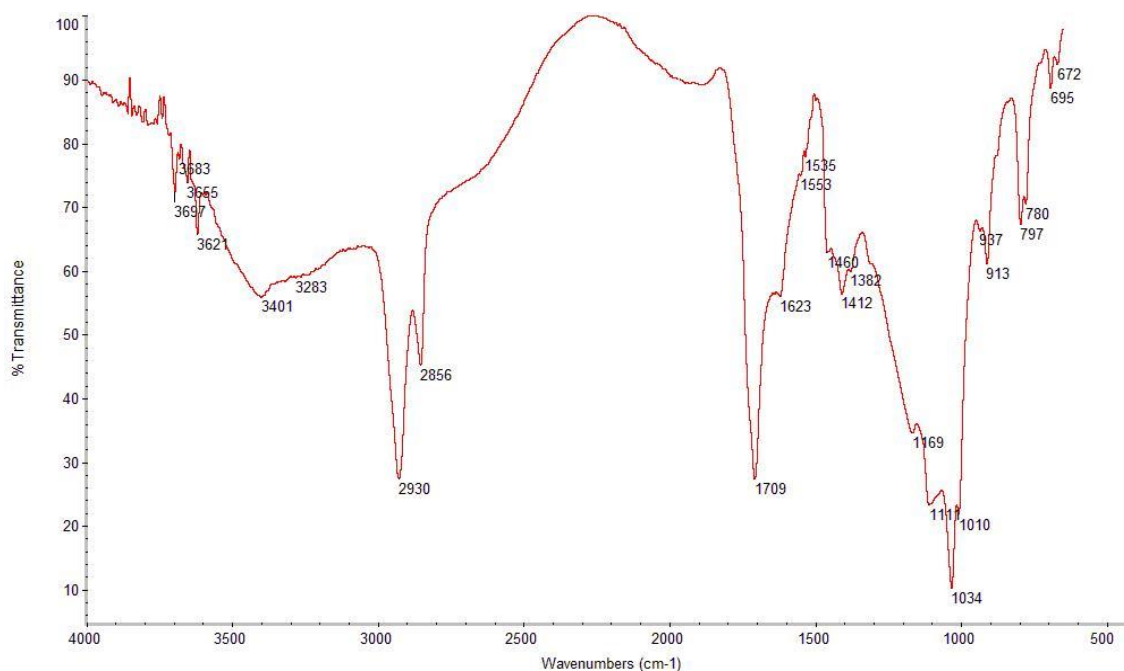
O bolo é constituído essencialmente por um pigmento vermelho à base de chumbo (Pb), provavelmente óxido de chumbo vermelho (minio), misturado com compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que estarão presentes outros silicatos além dos minerais argilosos de estrutura 1:1.

O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca poderá estar ainda associado à presença de carbonatos.

A elevada proporção de Fe em relação à concentração de Al sugere que este elemento estará presente também na estrutura de um pigmento vermelho de Fe, provavelmente um óxido.

## E122\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 285 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3697, 3683, 3621  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1111, 1035, 1010  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si  
913  $\text{cm}^{-1}$  - deformação O-H em grupos Al-OH  
797, 695  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O

#### Óleo:

2930, 2856  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$   
1709  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O  
1460, 1382  $\text{cm}^{-1}$  – deformações C-H

#### sulfato de cálcio diidratado:

3401  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1623  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H  
1169  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$   
672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

### **Comentários**

A presença de cola não é evidente.

A presença de óleo está relacionada com a técnica de ouro mate

Os óxidos de ferro e de chumbo sugeridos pela análise química não são detetáveis através desta técnica.

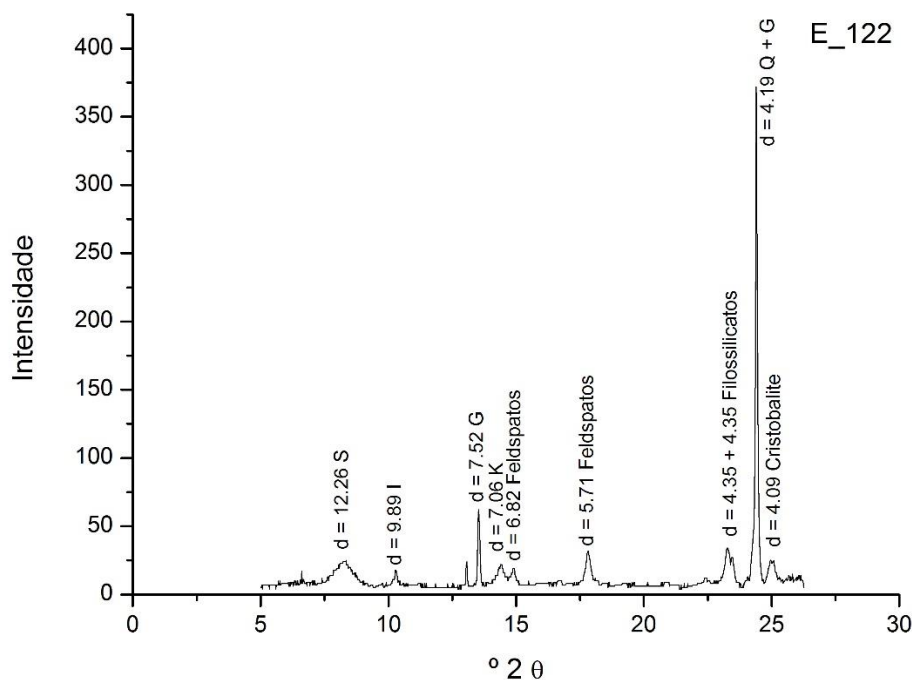


Fig. A I. 286 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	36	24	40

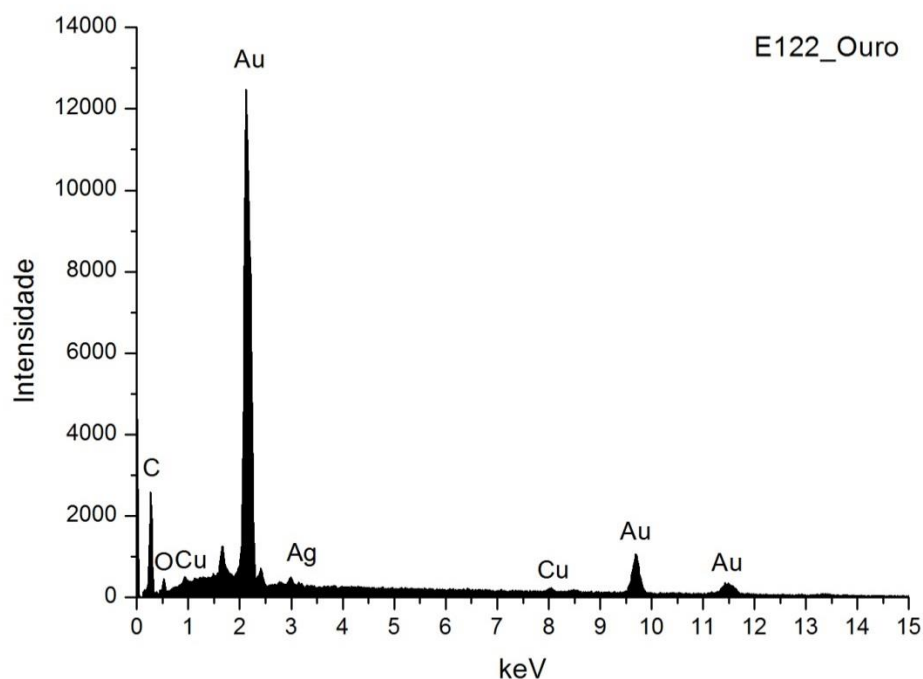
Tabela A I. 119 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

Os óxidos de ferro e de chumbo sugeridos pela análise química não são detetáveis neste intervalo de ângulos.

## E122\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 287 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	96,9	1,8	1,3	23,25

**Tabela A I. 120 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.



## PORTO

### IGREJA DE SÃO NICOLAU RETÁBULO-MOR

TALHA – 1760 (desenho de Frei Manuel de Jesus Maria; talha de José Teixeira de Guimarães)

#### DOURAMENTO – 1765

(Brandão 1986, ; 1987, 157-161; 234)



Fig. A I. 288

Retábulo em talha dourada, de planta convexa, de um só tramo e um corpo, ladeado por duas colunas de fuste em espiral, de capitel coríntio, e anel no terço inferior. As colunas são decoradas por enrolamentos de festões ao longo do fuste.

Ático com duplo arco com remate interrompido por prolongamento de arco de aletas do tramo, com sobrearco decorado por grande rocalha acompanhada de anjos, volutas, enrolamentos e laçarias.

Boca de tribuna com moldura de nervuras decorada com festões, com entablamento e frontão curvo interrompido, ladeado por duas figuras femininas, rematado em arco de aletas curvas, encimado por cartela vegetalista com anjo. Ao centro da predela, assente sobre a mesa, o sacrário, de decoração exuberante e sinuosa, apresenta frontão curvo e contra curvo, com moldura de aletas e rocalhas. É encimado por representação de Fénix alimentando os filhos (Fénix renascida). A ladear este elemento, surgem frontões canopiais a encimar cabeças de putti e auriculares. O sotabanco em pedestal apresenta volumetria diversificada com decoração vegetalista.

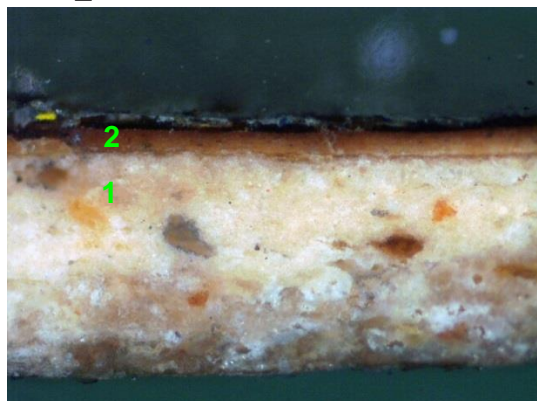
Pilastras exteriores apaineladas, com mísulas de acantos entrelaçados para colocação de imagens secundárias.

Mesa de altar paralelepípedica, de tampo em arquitrave frontal com sanefa e painel, ambos com baixo-relevo dourado.

Este exemplar assume a afirmação do novo ideário de influência francesa e alemã que levará alguns dos artistas nacionais, na segunda metade de setecentos, a produzir retábulos repletos de linhas ondulantes, por vezes com alguma assimetria, e de remates sinuosos no movimento e plasticidade dos elementos esculpidos.

Medidas gerais máximas:  
11,60 m x 6,00 m.

## E109\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



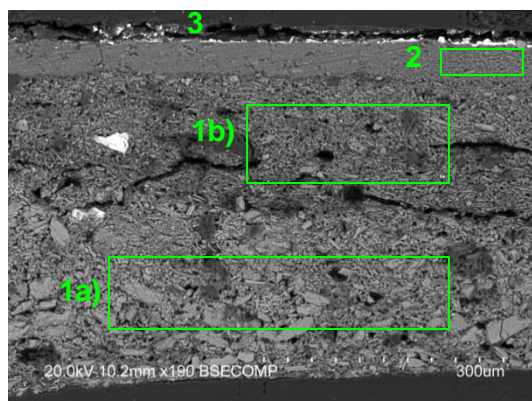
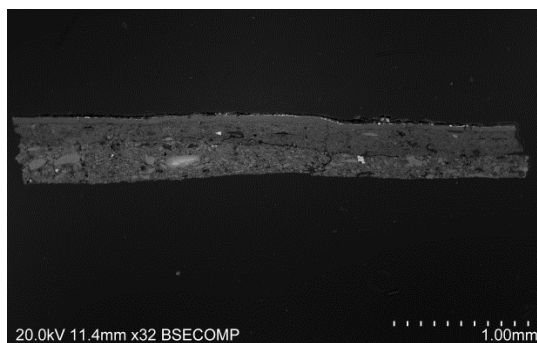
**Fig. A I. 289 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria irregular, com algumas áreas e partículas acastanhadas.  
2 – Camada de bolo de cor laranja com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 290 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 291 e A I. 292 - SEM - BSE, ampliação de 32 x e 190 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 200 a 250  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 150 a 260  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 25 a 50  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E109\_EDS\_GESSO GROSSO

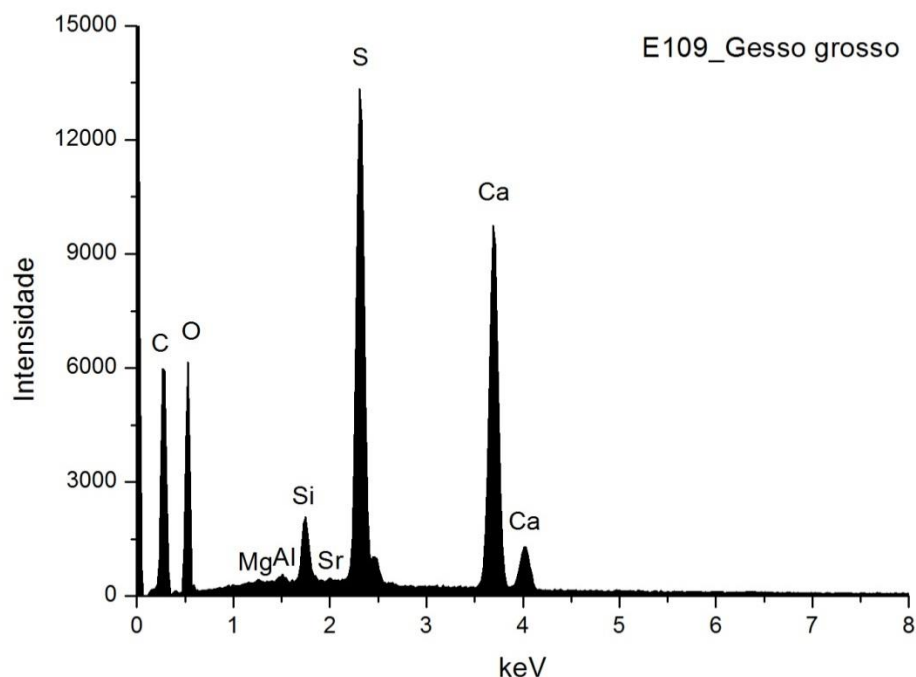


Fig. A I. 293 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	18,41	14,01	0,76	1,16	0,18	0,15	
<b>Wt norm 100%</b>	14,19	10,80	0,59	0,90	0,14	0,11	
<b>At norm 100%</b>	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	1,05

Tabela A I. 121 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca estará presente apenas na forma de sulfato.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## E109\_ EDS\_GESSO FINO

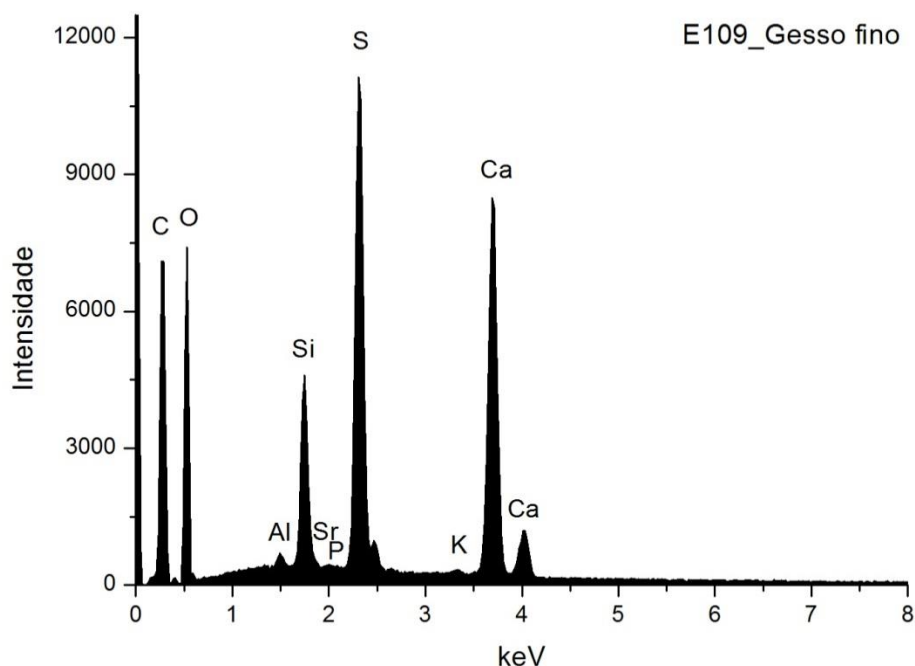


Fig. A I. 294 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	P	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,47	10,24	0,22	2,72	0,20	0,05	0,21	
<b>Wt norm 100%</b>	12,49	8,26	0,18	2,20	0,16	0,04	0,17	
<b>At norm 100%</b>	4,90	4,06	0,03	1,23	0,10	0,02	0,07	1,21

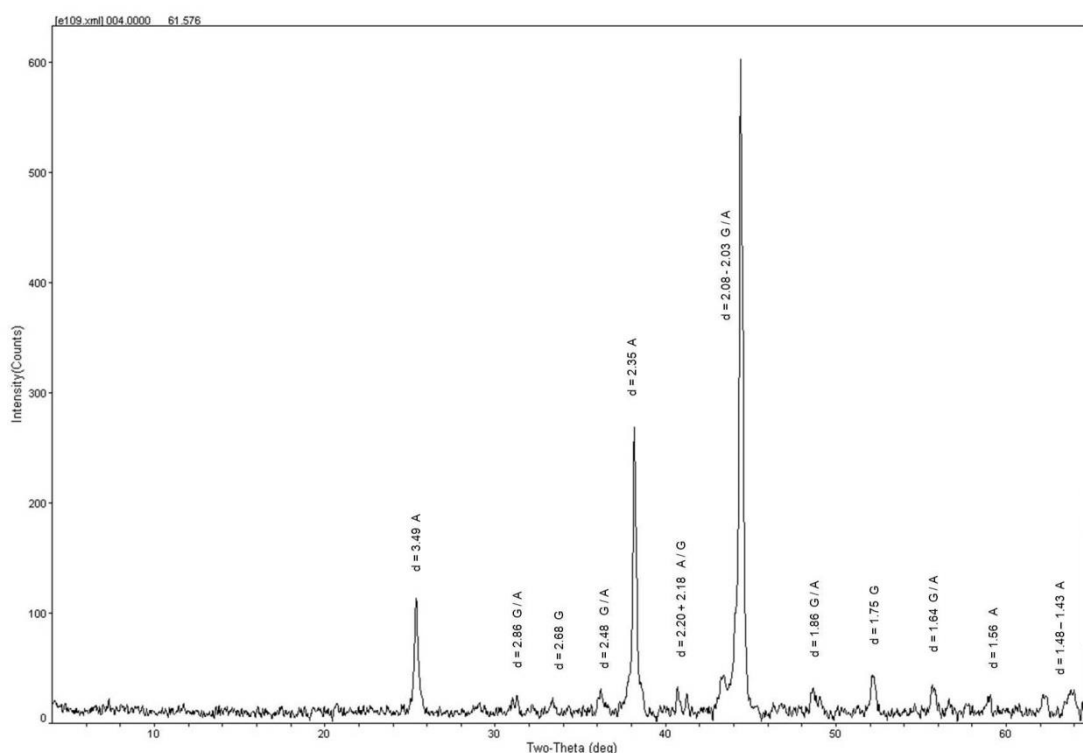
Tabela A I. 122 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

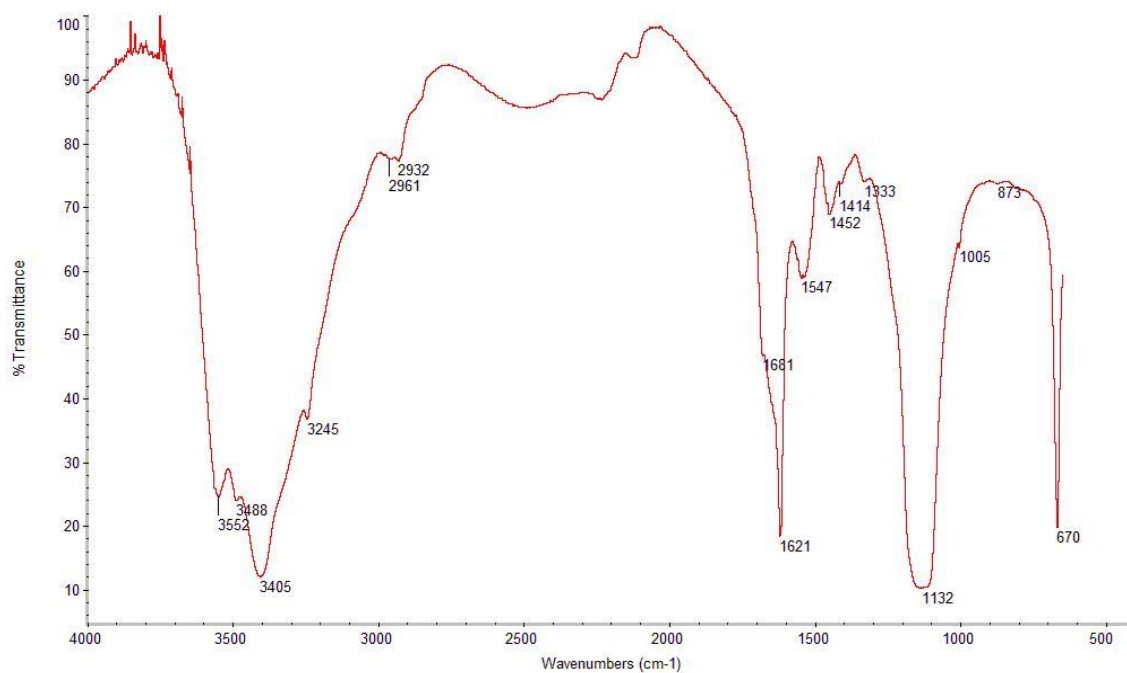
## E109\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 295 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G) e anidrite (A), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado), tal como observado nas imagens de OM e SEM. Não foi detetada calcite. É possível que o elevado número de contagens registado na análise desta amostra tenha limitado a identificação de outras fases cristalinas.

## E109\_FTIR\_ PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 296 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação branca assinalada na camada 1 da imagem de PLM.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3552, 3405, 3245  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1681, 1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H  
1132  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$   
670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

2932  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H  
1547  $\text{cm}^{-1}$  – amida II  
1452  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H



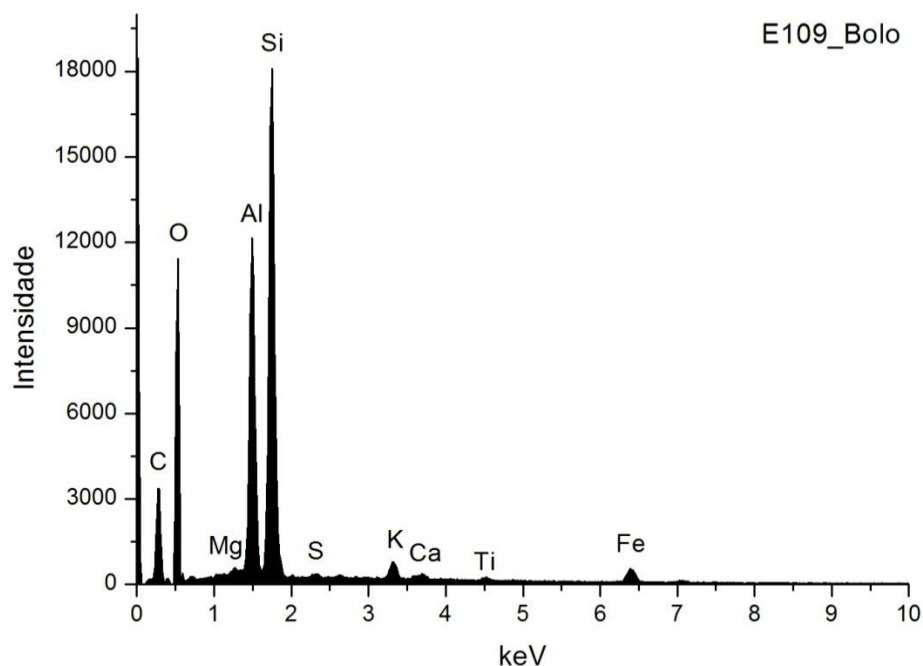


Fig. A I. 297 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	14,15	10,40	2,73	0,26	0,85	0,30	0,39	0,06	
<b>Wt norm 100%</b>	14,48	10,64	2,79	0,27	0,87	0,31	0,39	0,06	
<b>At norm 100%</b>	8,52	6,52	0,83	0,18	0,37	0,13	0,14	0,03	0,76

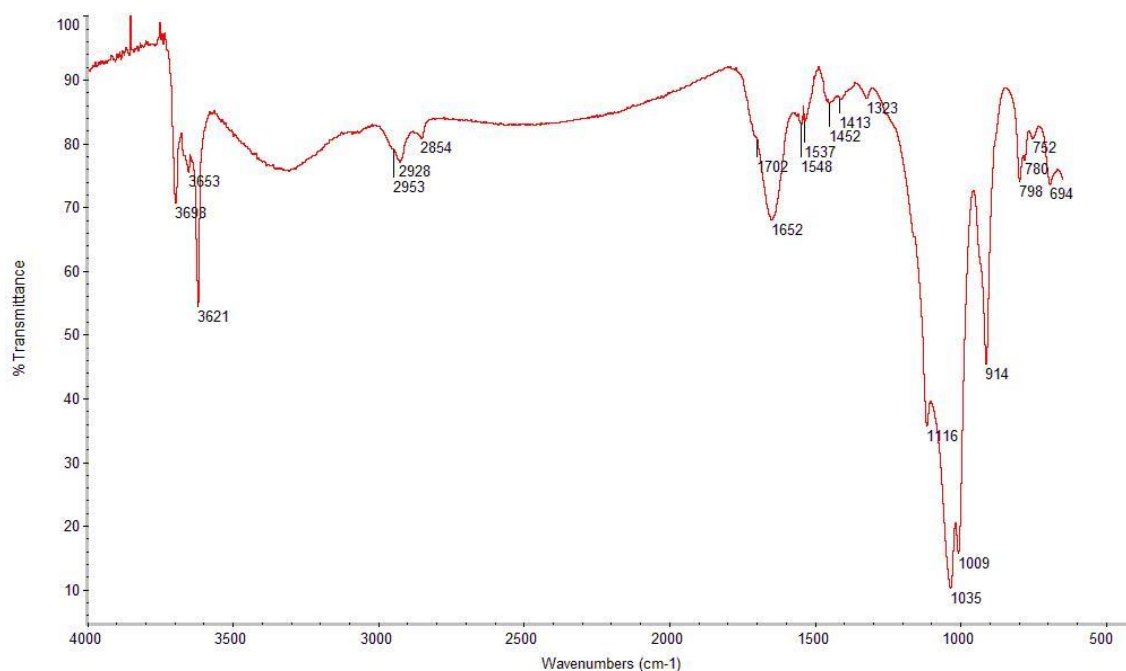
Tabela A I. 123 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.



## E109\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 298 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3698, 3653, 3621  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1116, 1035  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si

1009  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH

798, 694  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O

752  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

#### Cola animal:

2928  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1652  $\text{cm}^{-1}$  – amida I

1548, 1537  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

1452  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

#### Óleo:

2928, 2854  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$

1702  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

### **Comentários**

Os vestígios de óleo deverão estar relacionados com intervenções de limpeza posteriores à execução original.

## E109\_ EDS\_OURO

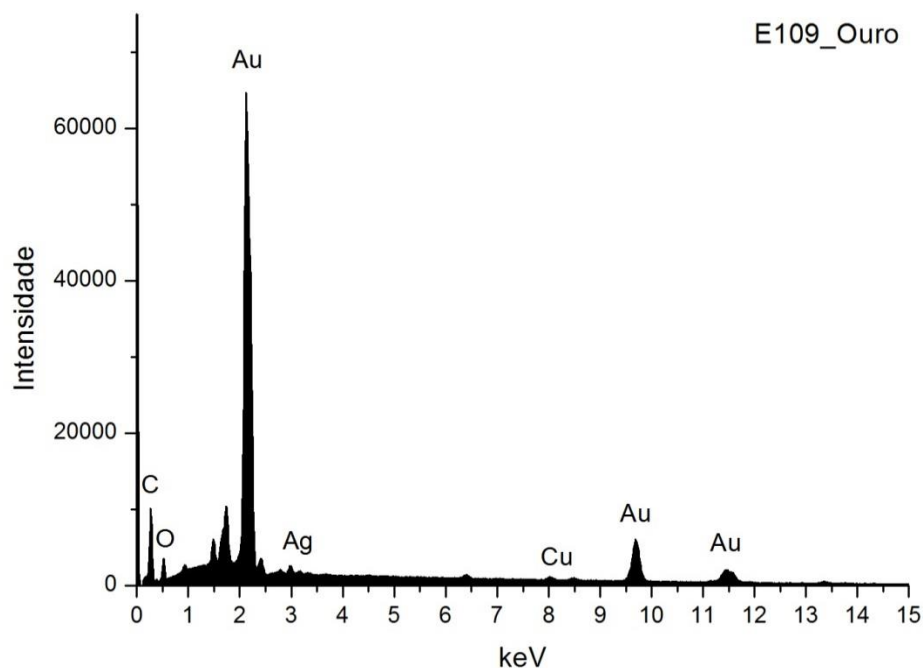


Fig. A I. 299 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	94,4	4,4	1,2	22,66

Tabela A I. 124 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E110\_AMOSTRA DE OURO MATE



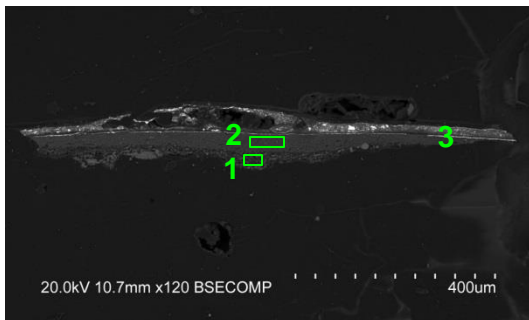
**Fig. A I. 300 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Vestígios de camada de preparação branca.
- 2 – Camada de bolo de tom laranja intenso.



**Fig. A I. 301 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica original aplicada sobre o bolo assinalado com o número 2.
- As seguintes camadas aplicadas sobre o ouro resultam de um novo douramento e não foram consideradas.



**Fig. A I. 302 - SEM - BSE, ampliação de 120 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino) mas a sua reduzida espessura dificulta a observação. Espessura de 15 a 40  $\mu\text{m}$ .
- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea. Espessura de 20 a 35  $\mu\text{m}$ .
- 3 – Folha metálica original aplicada sobre o bolo.

## E110\_ EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

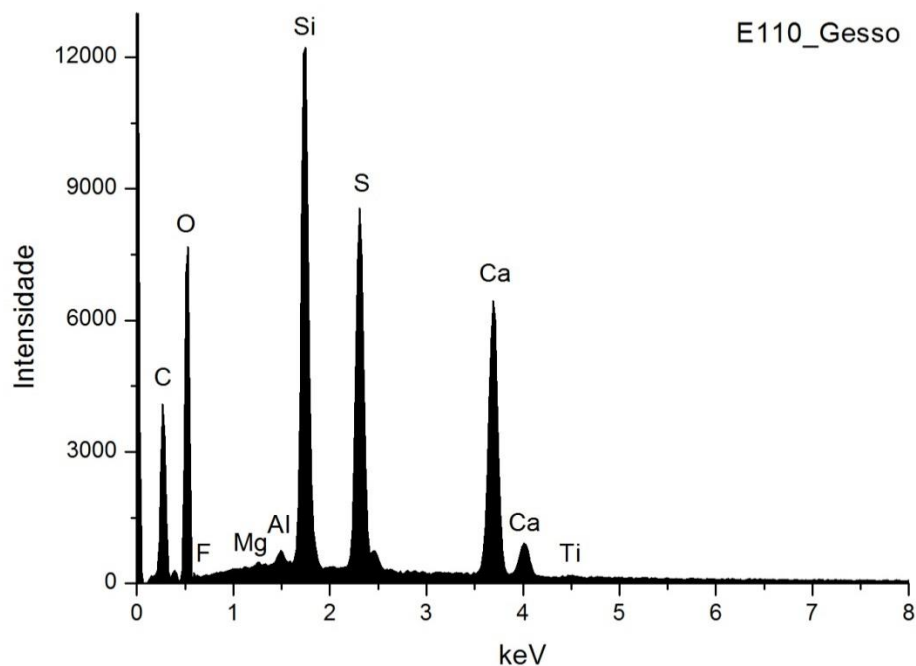


Fig. A I. 303 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

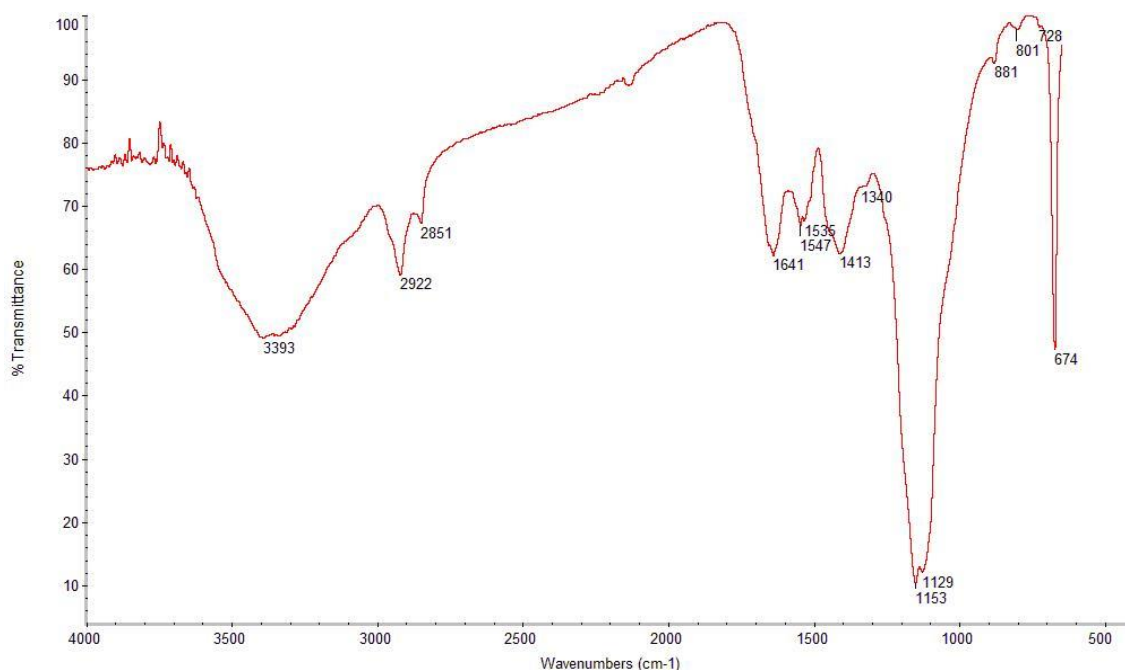
	Ca	S	Si	Al	Mg	F	Ti	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	13,27	7,75	8,44	0,31	0,12	1,26	0,22	
<b>Wt norm 100%</b>	11,82	6,90	7,52	0,27	0,10	1,12	0,20	
<b>At norm 100%</b>	4,87	3,55	4,42	0,17	0,07	0,98	0,07	1,37

Tabela A I. 125 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

A proporção elevada de Si sugere uma presença significativa de silicatos, nomeadamente de quartzo e minerais argilosos, na forma de impurezas.

## E110\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 304 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação branca.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3393  $\text{cm}^{-1}$  - elongações O-H

1153, 1129  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

674  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

2922  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.

1641  $\text{cm}^{-1}$  – amida I

1547 e 1536  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

#### Carbonatos (dolomite):

1413  $\text{cm}^{-1}$  - elongação C-O,

881, 801, 728  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-O

#### Óleo:

2922, 2851  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$

### **Comentários**

Os carbonatos deverão constituir impurezas do sulfato de cálcio. Os resultados de EDS apontam para a presença de Mg que pode estar relacionada.

## E110\_ EDS\_BOLO

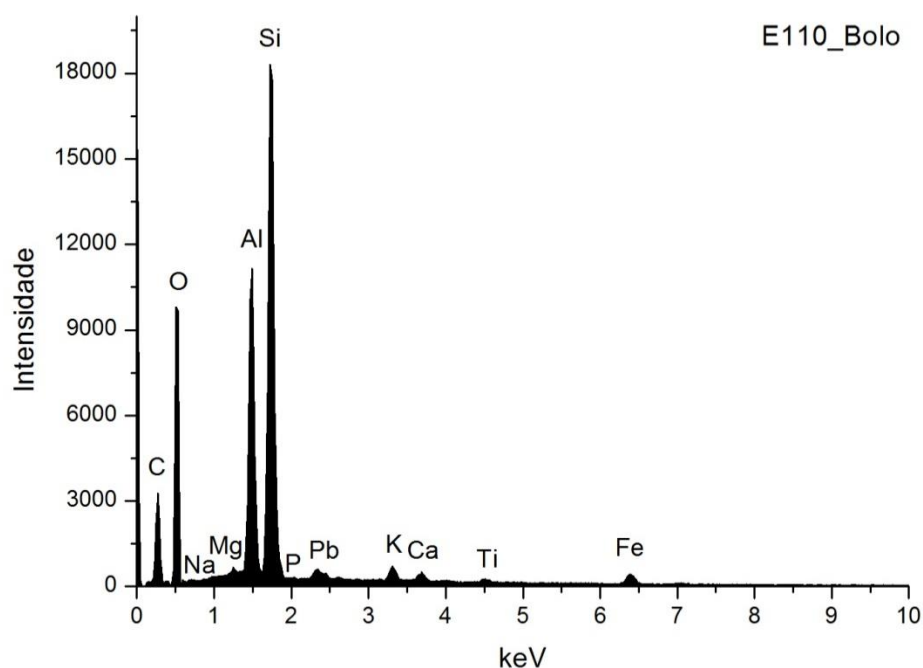


Fig. A I. 305 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Pb	Mg	K	Ca	Na	Ti	P	At norm 100% Al/Si
Wt %	16,87	10,92	1,98	1,82	0,48	0,87	0,63	0,30	0,42	0,02	
Wt norm 100%	18,24	11,81	2,14	1,97	0,52	0,94	0,68	0,32	0,45	0,02	
At norm 100%	11,52	7,76	0,68	0,17	0,38	0,43	0,30	0,25	0,17	0,01	0,67

Tabela A I. 126 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca poderá estar ainda associado à presença de carbonatos.

A Presença de Pb sugere a adição de um pigmento de Pb.

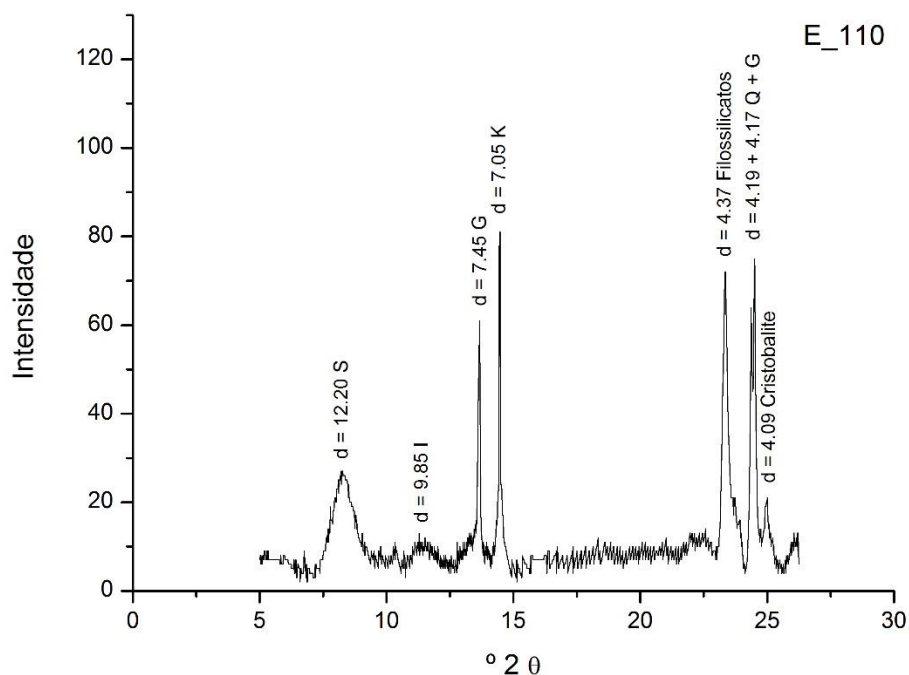


Fig. A I. 306 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	48	14	38

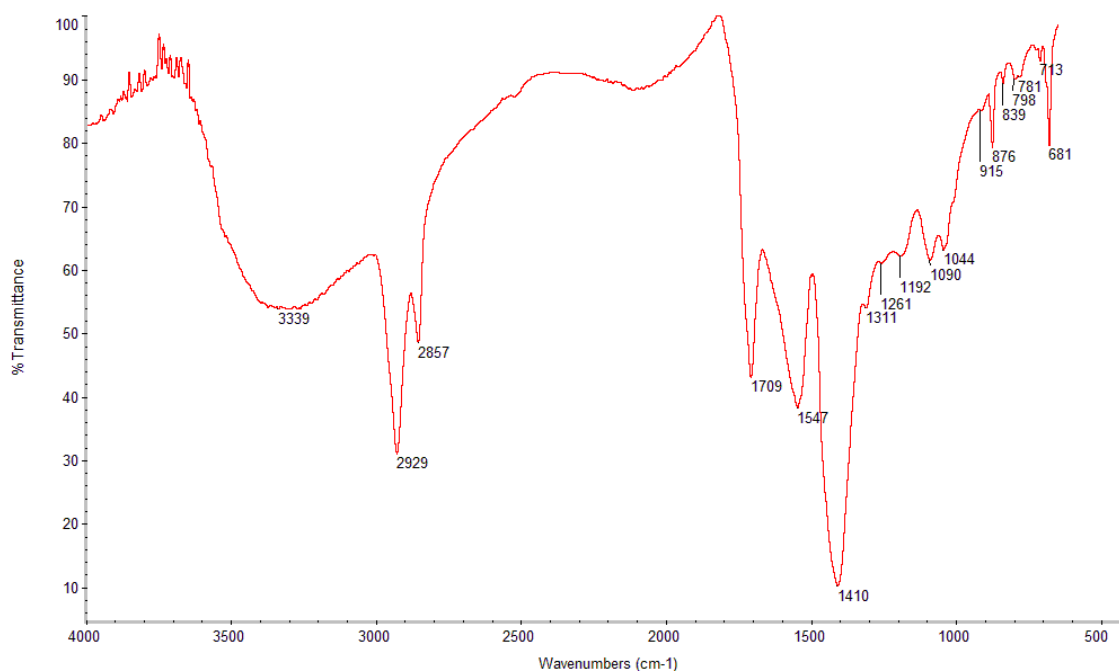
Tabela A I. 127 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

O óxido de chumbo que se presume ter sido misturado com o bolo não é detetável neste intervalo de ângulos.

## E110\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 307 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Óleo:

2922, 2851  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$

1709  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

#### Branco de Pb (hidrocerussite e cerussite):

1410  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

681  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

#### Carbonato de cálcio:

1410  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos carbonato

876 e 713  $\text{cm}^{-1}$  – deformações C-O em grupos carbonato

#### Silicatos, entre os quais materiais argilosos do grupo da caulinite:

1044  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si

915  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH

798  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O

#### Carboxilatos:

1547  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$

#### Oxalatos:

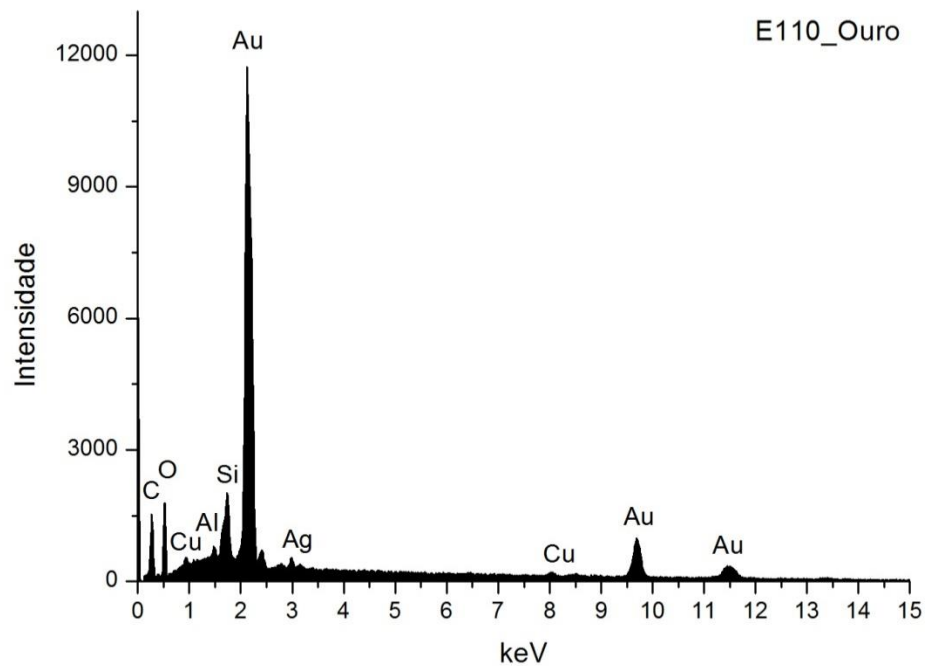
1311  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$

### **Comentários**

Esta camada corresponderá a uma mistura de bolo e pigmentos.



## E110\_ EDS\_OURO



**Fig. A I. 308 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	95,3	2,8	1,9	22,88

**Tabela A I. 128 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## PORTO

### IGREJA DE SÃO JOÃO NOVO RETÁBULO-MOR

TALHA – cerca de 1760 – 1765

DOURAMENTO – 1775 – 1776 (?)

(Brandão 1987, 176; 369-370)



Fig. A I. 309

Retábulo em talha dourada e policromada, de planta côncava, de um corpo e três tampos definidos por quatro colunas de espiras com anel no terço inferior, decoradas com enrolamentos de festões ao longo do fuste, com capitel coríntio.

O tramo central apresenta boca de cena (tribuna) com moldura de movimentos sinuosos e termina em arco curvo e contra curvo, decorado por festões e laçarias.

O camarim é revestido com painéis em baixo-relevo e apresenta trono eucarístico de grandes dimensões, de cinco degraus decorados com gramática decorativa de influência

rococó encimado por imagem de Cristo na Cruz, Nossa Senhora e Maria Madalena. Assenta sobre sacrário de grandes dimensões, embutido no banco, com movimento e decoração idêntica ao restante embasamento.

O ático apresenta frontão interrompido, encimado por resplendor central com cartela de acantos ladeado por anjos, festões, laçarias e rocalhas, elementos que representam a versatilidade, dinamismo e teatralidade das estruturas retabulares desta dimensão neste período.

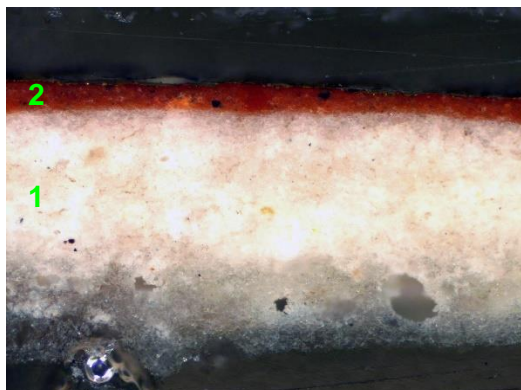
Os tramos laterais são definidos por colunas e apresentam mísulas de acantos galbadas para colocação de imagens secundárias, com pequeno dossel em forma de acanto estilizado.

Assentam em embasamento galbado, de grandes proporções, que ladeia mesa de altar paralelepípedica, com frontal de três painéis frontais e sanefa.

Trata-se de um exemplar que revela uma aproximação ao estilo rococó, evidente através da introdução de elementos em talha mais delicada, menos volumosa e assimétricas, mas igualmente exuberante.

Medidas gerais máximas:  
12,20 m x 8,13 m.

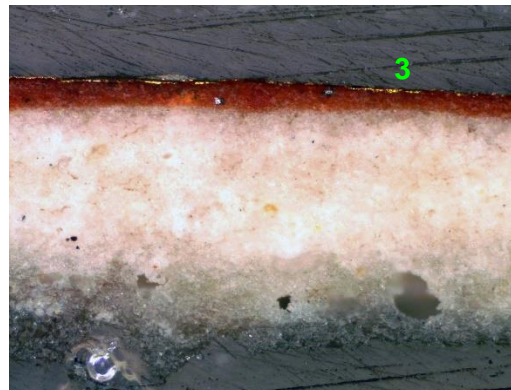
## E114\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 310 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

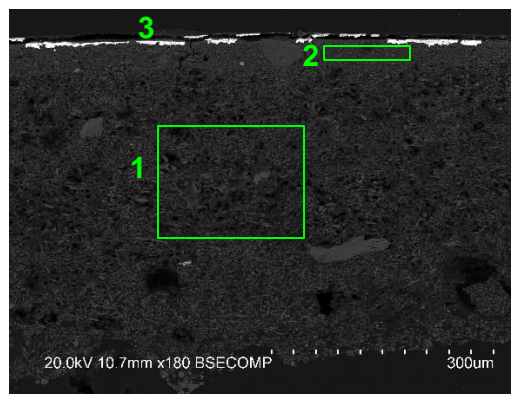
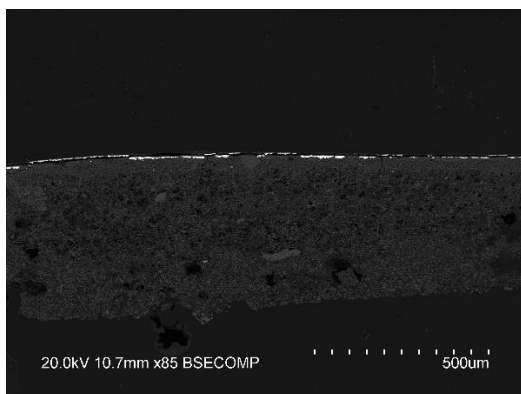
1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea. Notam-se poros.

2 – Camada de bolo de cor vermelha, com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 311 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 312 e A I. 313 - SEM - BSE, ampliação de 85 x e 180 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

1 - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

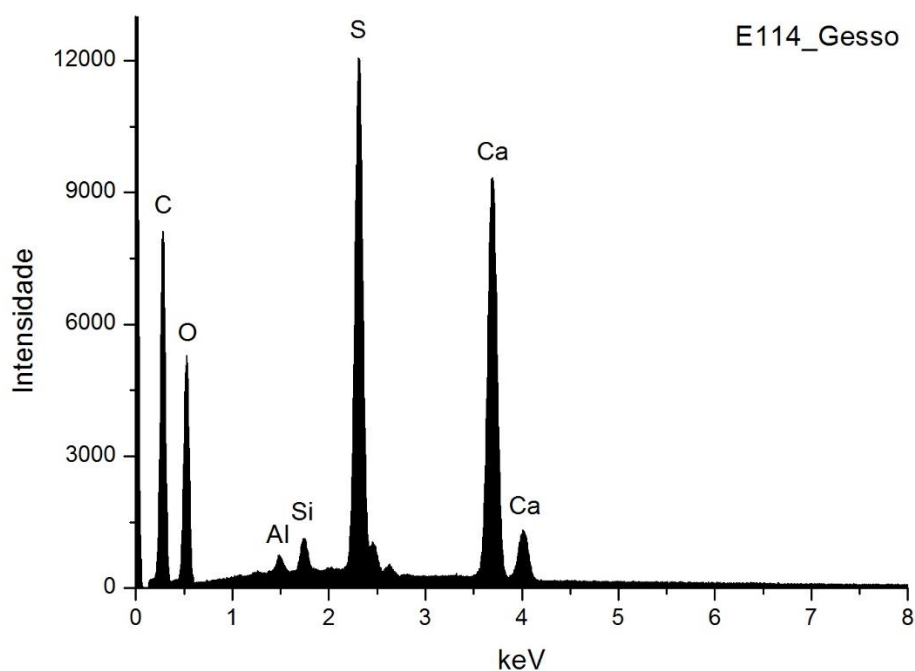
Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 325 a 425 μm.

As partículas mais brilhantes são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea embora se notem partículas de maior dimensão e diferente orientação. Espessura de 30 a 50 μm.

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E114\_EDS\_ PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 314 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.**

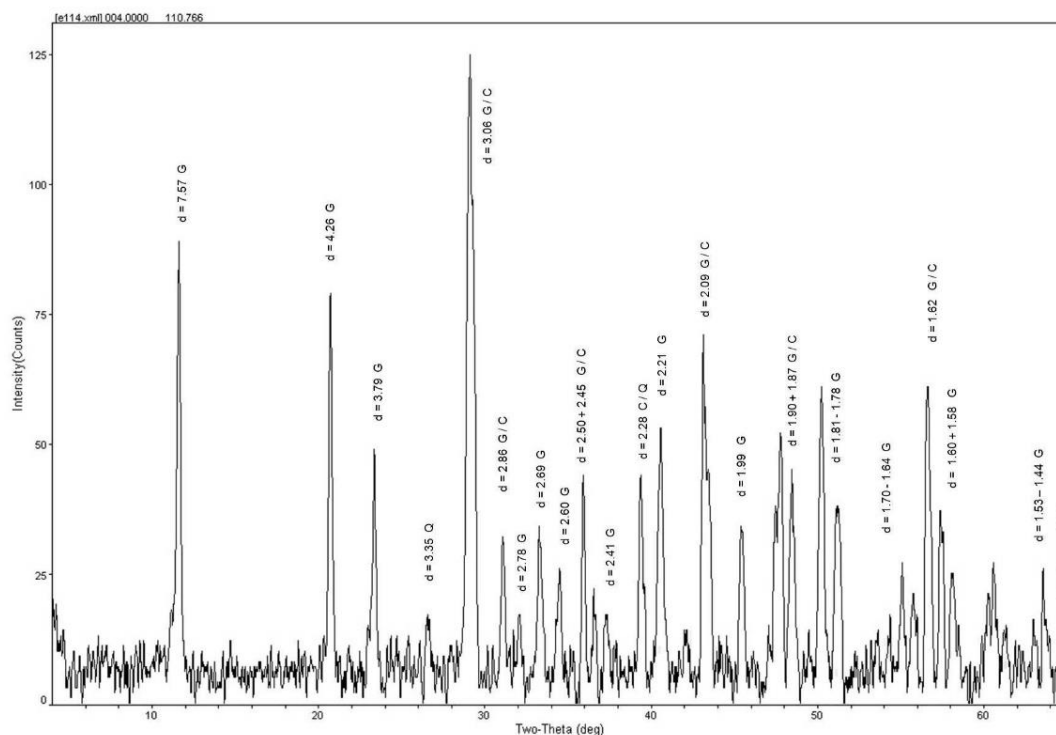
	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,09	10,97	0,57	0,33	
<b>Wt norm 100%</b>	12,84	9,33	0,49	0,28	
<b>At norm 100%</b>	5,05	4,59	0,27	0,16	1,10

**Tabela A I. 129 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

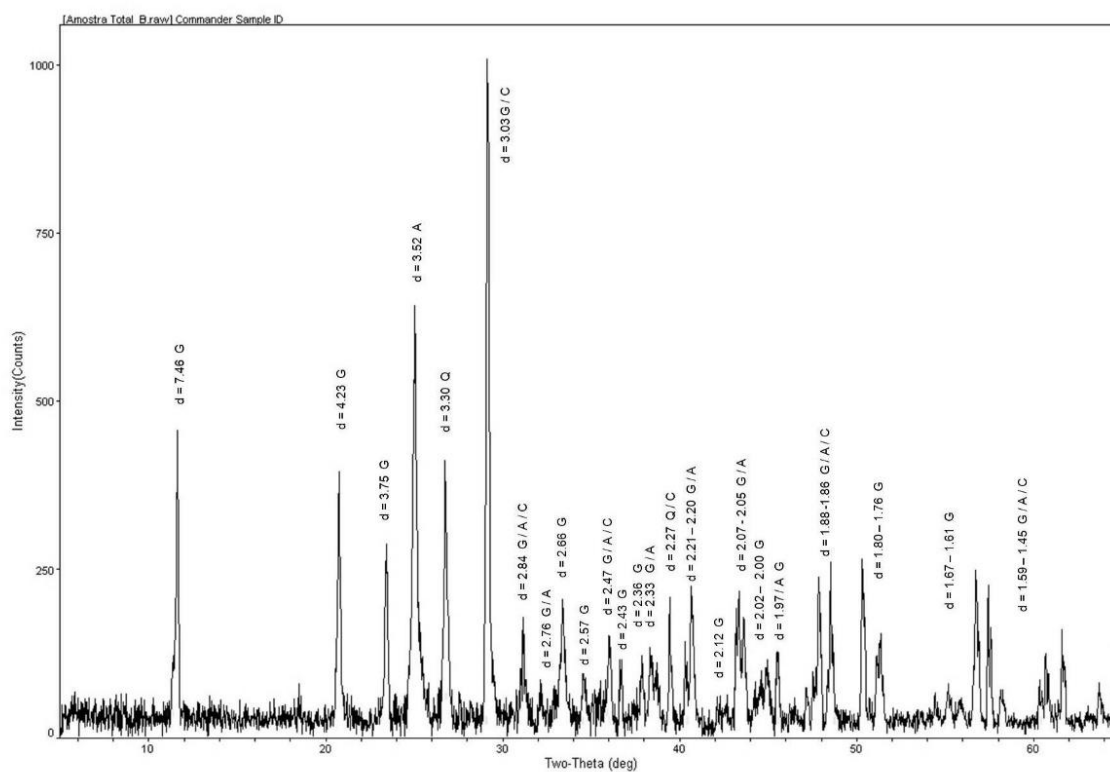
Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

**E114\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA**



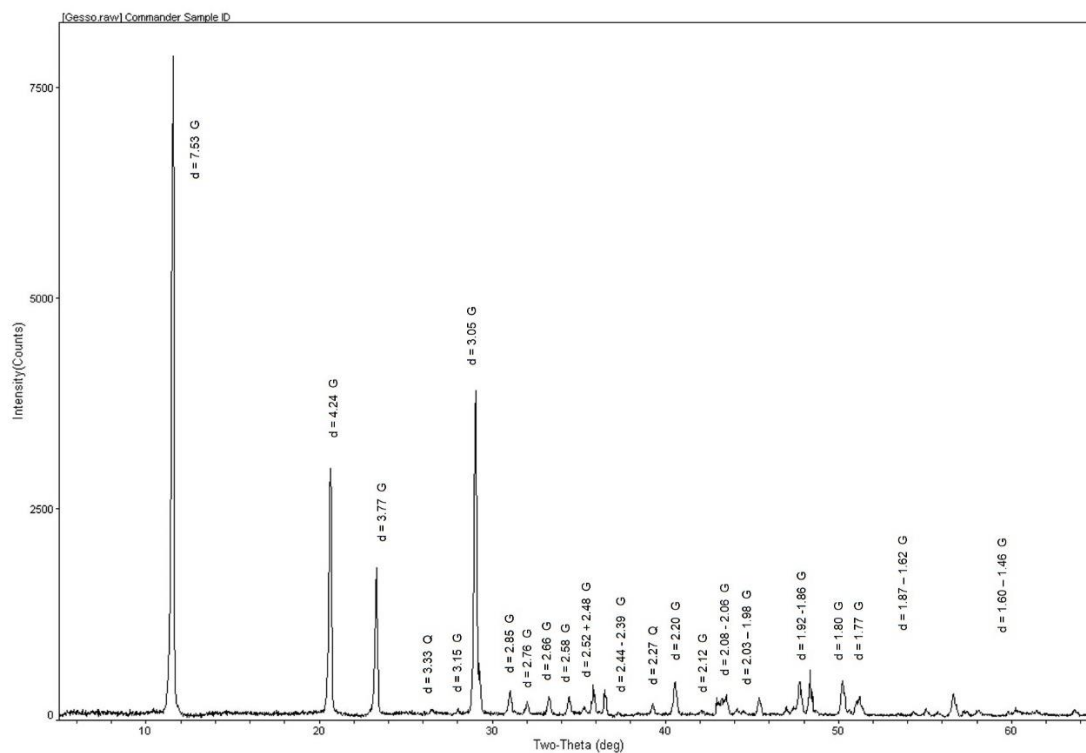
**Fig. A I. 315 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), calcite (C) e vestígios de quartzo (Q), o que sugere o uso de apenas gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.



**Fig. A I. 316 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra), numa área acinzentada.**

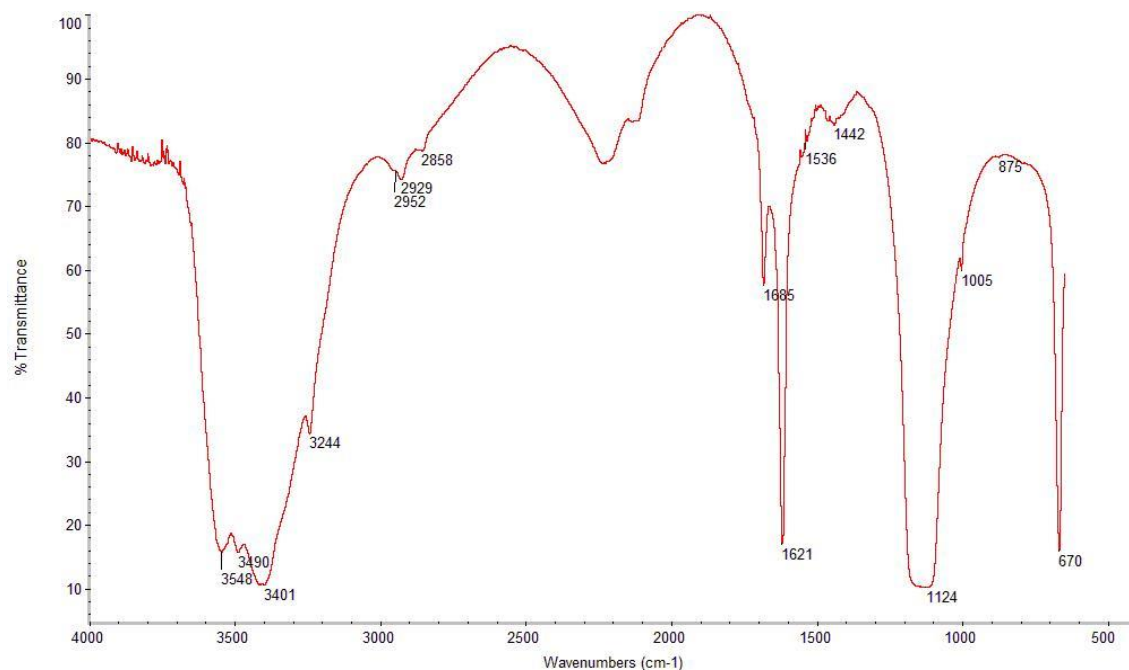
Além dos componentes identificados no difratograma anterior deteta-se ainda anidrite (A). É possível que a camada acinzentada da base visível neste fragmento não estivesse presente no fragmento analisado por XRD.



**Fig. A I. 317 - Difratoograma obtido numa área branca intermédia da camada de preparação.**

Neste caso identificam-se apenas gesso (G), calcite (C) e vestígios de quartzo (Q).  
Através da  $\mu$ XRD obtêm-se difratogramas com fundo muito reduzido mas as fases cristalinas identificadas são semelhantes.





**Fig. A I. 318 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação.**

#### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

##### Sulfato de cálcio diidratado:

3548, 3401, 3244  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

1124, 1005  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

##### Cola animal:

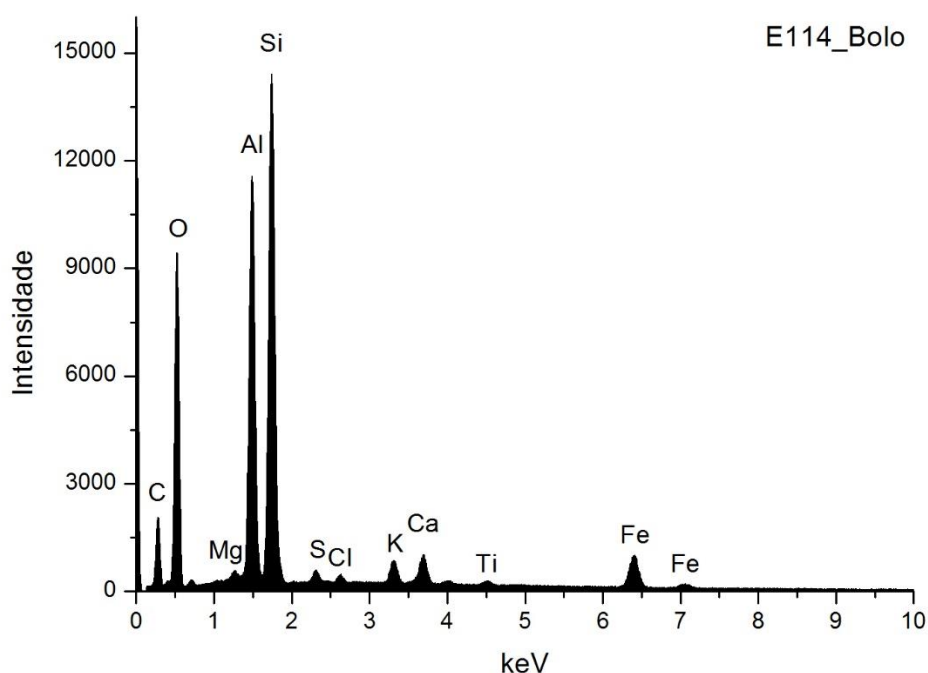
2929  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1536  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

1442  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-H

##### Vestígios de $\text{CaCO}_3$ :

875  $\text{cm}^{-1}$  – deformações C-O em grupos carbonato



**Fig. A I. 319 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.**

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	12,55	10,66	3,94	0,23	1,04	1,51	0,28	0,32	0,21	
<b>Wt norm 100%</b>	14,29	12,14	4,48	0,26	1,19	1,72	0,31	0,37	0,24	
<b>At norm 100%</b>	9,02	7,98	1,42	0,19	0,54	0,76	0,12	0,20	0,12	0,88

**Tabela A I. 130 - Tabela com os resultados da quantificação.**

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere ainda a presença de ilite e o Mg sugere a presença de esmectite. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

**E114\_SR-XRD\_BOLO**

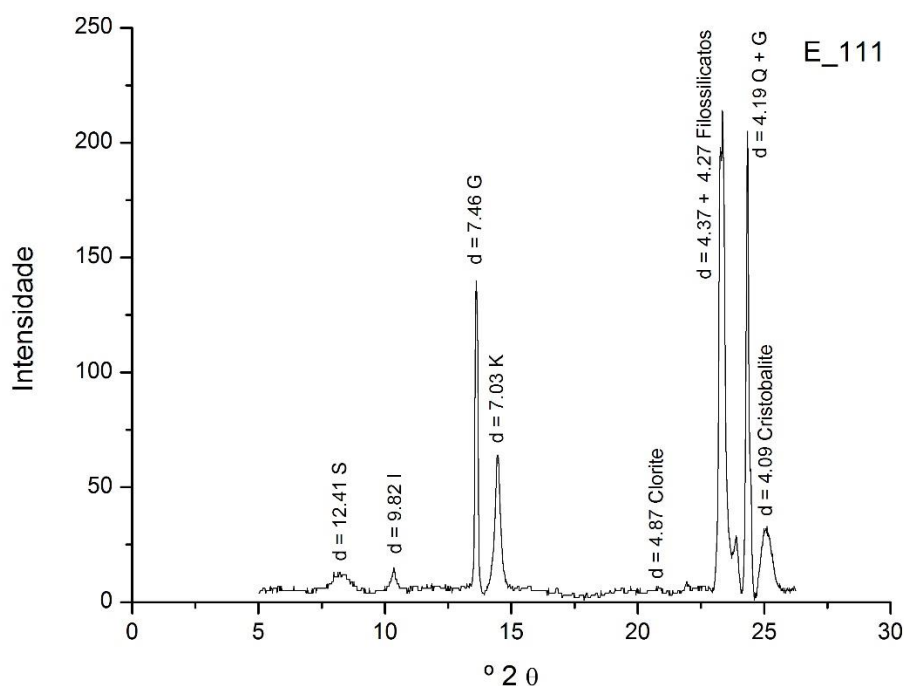


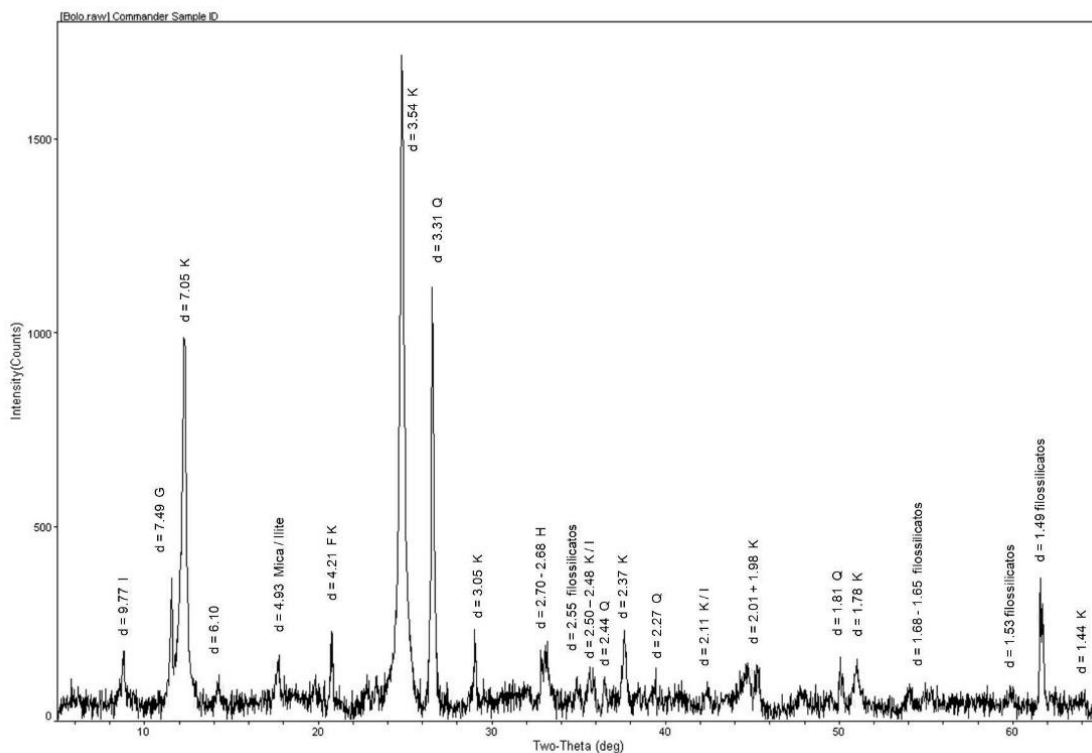
Fig. A I. 320 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE	CLORITE
	81	13	5	2

Tabela A I. 131 - Tabela com os resultados da quantificação.

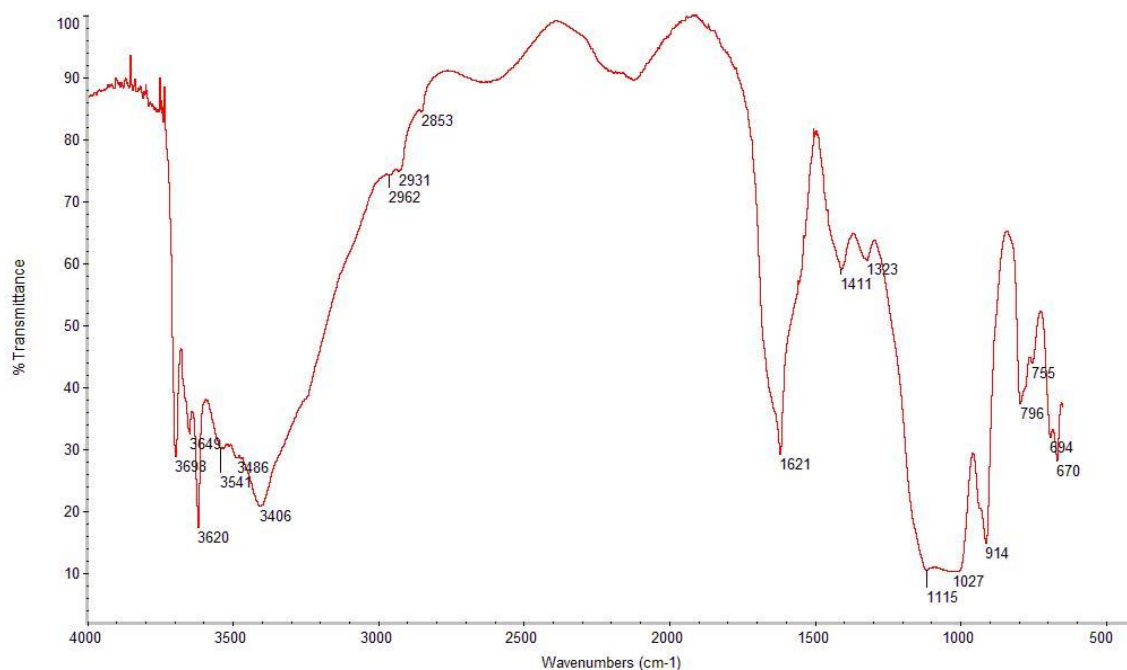
Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I), esmectite (S) e clorite. Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.



**Fig. A I. 321 - Difratoograma da camada de bolo.**

Os minerais argilosos detetados são a caulinite (K) e a illite (I). Nestes difratogramas não se detetam minerais expansivos como a esmectite. No entanto, e tendo em conta o intervalo de ângulos abrangido, é possível detetar hematite (H), além dos outros silicatos como quartzo (Q) e feldspatos (F K).



**Fig. A I. 322 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3699 a 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongação O-H.

1115 e 1027  $\text{cm}^{-1}$  – elongação assimétrica Si-O-Si.

914  $\text{cm}^{-1}$  - elongação Si-O.

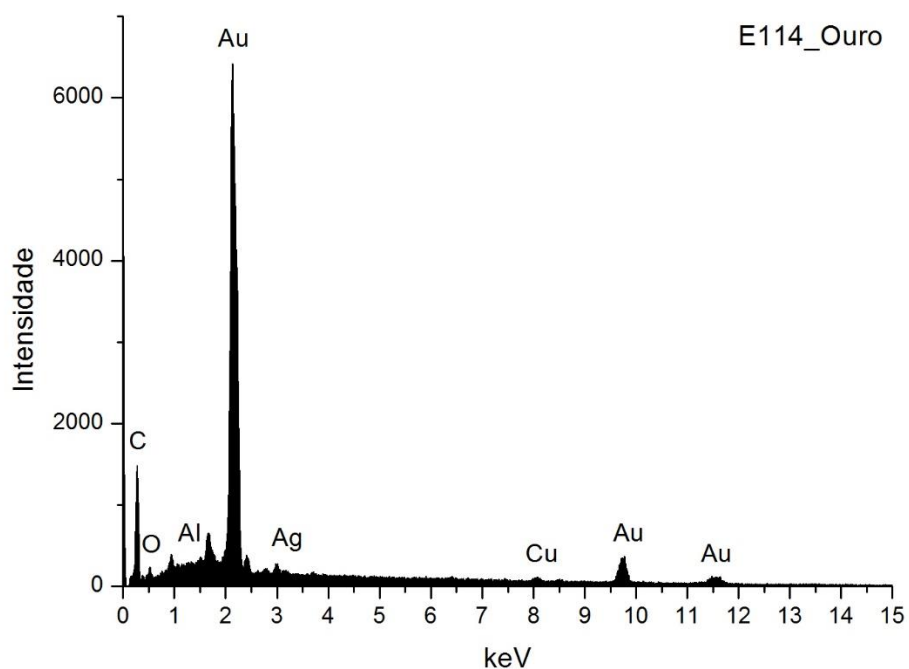
sulfato de cálcio diidratado:

1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

cola animal:

2931  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

as bandas a 1650, 1550 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se sobrepostas com as banda do sulfato de cálcio diidratado



**Fig. A I. 323 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	94,5	3,3	2,2	22,67

**Tabela A I. 132 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

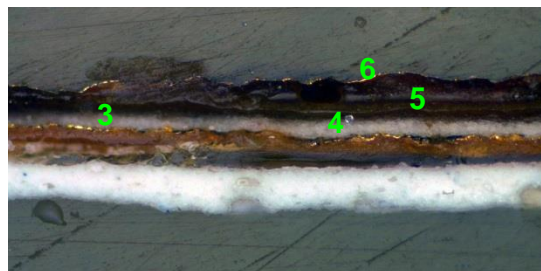
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

**E113\_AMOSTRA DE OURO MATE**



**Fig. A I. 324 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca opaca. Aparenta ser resultado de uma mistura de pigmento branco e carga de cálcio
- 2 – Camada de bolo de cor laranja. A aparência homogênea parece resultar da impregnação com uma substância oleosa.

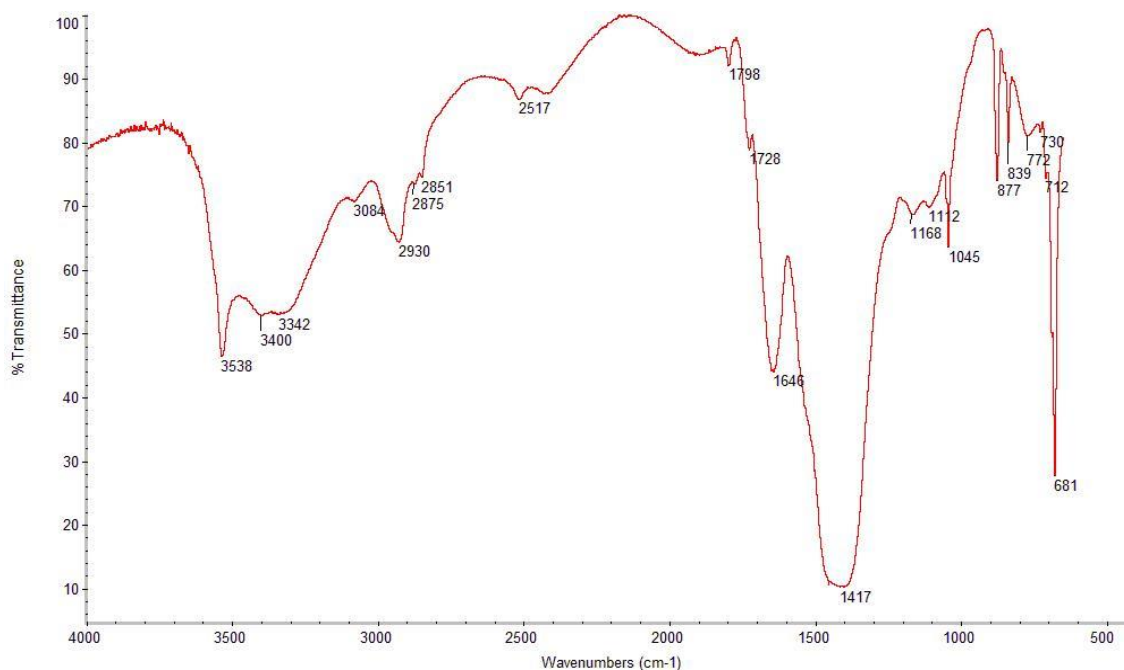


**Fig. A I. 325 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica original aplicada sobre a camada de tinta laranja identificada com o número 2.

As camadas 4, 5 e 6 resultam de um novo douramento e não foram consideradas:

- 4 – Camada de preparação branca usada em novo douramento.
- 5 – Camada de tinta avermelhada usada em novo douramento. A irregularidade da superfície sugere o uso da técnica de ouro a mate.
- 6 – Folha metálica usada em novo douramento.



**Fig. A I. 326 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada 1 assinalada na imagem de PLM.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Cola animal:

3084  $\text{cm}^{-1}$  – sobretudo da banda a 1550, 1541  $\text{cm}^{-1}$

2930  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H.

1646  $\text{cm}^{-1}$  – amida I

#### Branco de chumbo (hidrocerussite):

3538  $\text{cm}^{-1}$  – elongação O-H

1417 e 1045  $\text{cm}^{-1}$  – elongação CO assimétrica e simétrica em grupos  $\text{CO}_3^{2-}$

681  $\text{cm}^{-1}$  – deformação CO em grupos  $\text{CO}_3^{2-}$

#### Branco de chumbo (cerussite):

1728  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O no grupo carbonato

1417  $\text{cm}^{-1}$  – elongação CO assim e simétrica em grupos  $\text{CO}_3^{2-}$

839  $\text{cm}^{-1}$  – deformação CO em grupos  $\text{CO}_3^{2-}$

#### Carbonato de cálcio:

1798  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O no grupo carbonato;

1417  $\text{cm}^{-1}$  – elongação CO em grupos  $\text{CO}_3^{2-}$

877 e 712  $\text{cm}^{-1}$  – deformações CO em grupos  $\text{CO}_3^{2-}$

#### Vestígios de sulfato de cálcio (?):

3400  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

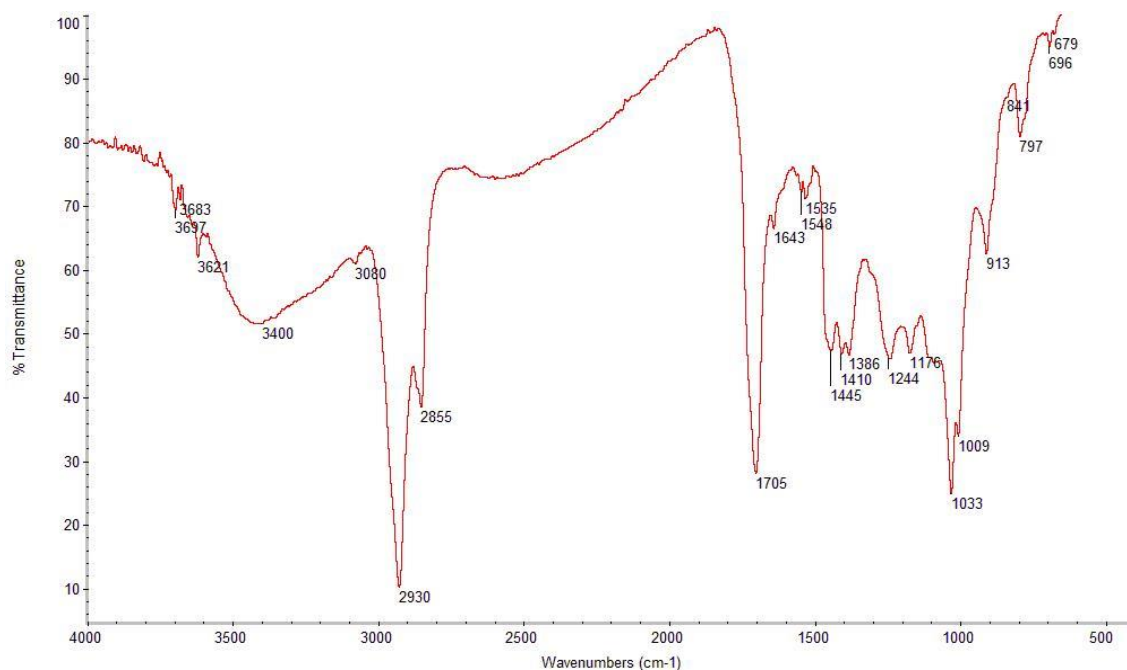
1112  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

### **Comentários**

Tal como sugerido pela imagem de PLM a preparação é constituída por uma mistura de cargas e pigmentos brancos.

### **E113\_FTIR\_BOLO**





**Fig. A I. 327 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada 2 assinalada na imagem de PLM.**

#### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3697, 3621  $\text{cm}^{-1}$  – elongação O-H

1033  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si

1009  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

913  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH

Resina diterpénica (possivelmente relacionada com o aglutinante usado na técnica de ouro mate):

2930  $\text{cm}^{-1}$  e 2855  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1705  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

1643  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=C

1445  $\text{cm}^{-1}$  1386  $\text{cm}^{-1}$  – deformações C-H

1244  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em ácidos carboxílicos

## PORTO

### IGREJA DA ORDEM TERCEIRA DO CARMO RETÁBULO-MOR

TALHA – 1773 (Francisco Pereira Campanhã)

DOURAMENTO – 1776

(Brandão 1987, 340-349)

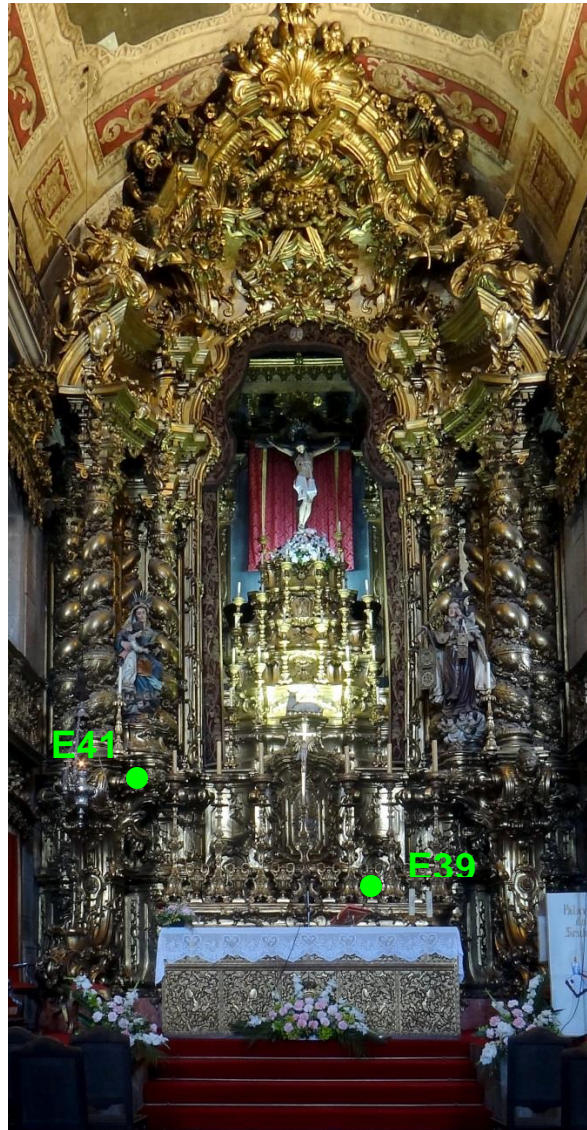


Fig. A I. 328

Retábulo mor em talha dourada e policromada em estilo rococó. Estrutura de planta dinâmica, convexa e côncava, de corpo e tramo únicos, ladeado por oito colunas pseudo-salomónicas, com anel no terço inferior e enrolamento vegetalista ao longo do fuste espiralado e remate em capitel coríntio. Sobre o entablamento arranca frontão interrompido por arco polilobado, curvo e contra curvo, de decoração vegetalista.

Na boca de cena da tribuna encontra-se o trono eucarístico de cinco degraus.

Na base, surge embutido na predela um sacrário de grandes dimensões, encimado por pequena peanha para exposição do *Agnus Dei*.

O ático é formado por um majestoso frontão interrompido, remate em concheados e volutas, com dois anjos que ladeiam representação de Deus Pai. A decoração é a característica deste período, com rocalhas, festões, grinaldas, folhas de acanto e cartelas que descrevem movimentos sinuosos.

A estrutura assenta em pedestais volumosos e delicadamente decorados com movimento em cascata de folhas e volutas.

Apresenta mesa de altar paralelepípedica, com frontal dividido em quatro painéis e remate em sanefa, todos com o mesmo tipo de entalhe e decoração.

Este exemplar afirma conscientemente as opções estéticas e plásticas que os entalhadores e assembladores do Norte de Portugal desenvolvem neste período e que se pode caracterizar por algumas alterações estruturais e decorativas, com uma linguagem estética mais delicada. A expressão regional é marcada ainda nos concheados, nas curvas e contracurvas, na assimetria e turgidez de alguns elementos.

Medidas gerais máximas:

10,90 m x 6,30 m

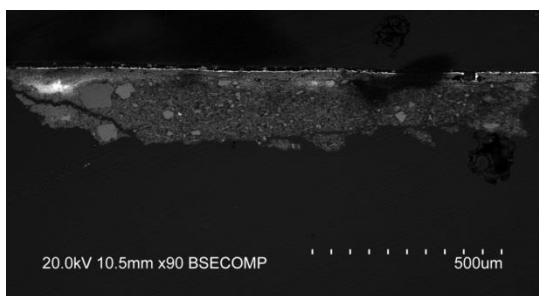
### E39\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 329 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

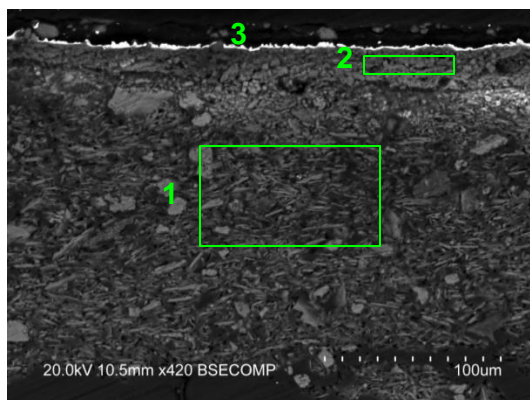
1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas. É visível uma fratura horizontal ao centro da camada.

2 – Camada de bolo de cor laranja, com partículas brancas.



**Fig. A I. 330 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 331 e A I. 332 - SEM - BSE, ampliações de 90 x e 420 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso parece ter-se perdido a camada inferior (provavelmente de gesso grosso) que estava separada da camada superior por uma linha de fratura e que pode ter-se perdido durante um segundo polimento do corte estratigráfico:

1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 160 a 180  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada argilosa de aspeto menos grosseiro. Aparenta resultar de uma mistura homogênea de bolo e gesso fino. Espessura de 10 a 20  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## E39\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

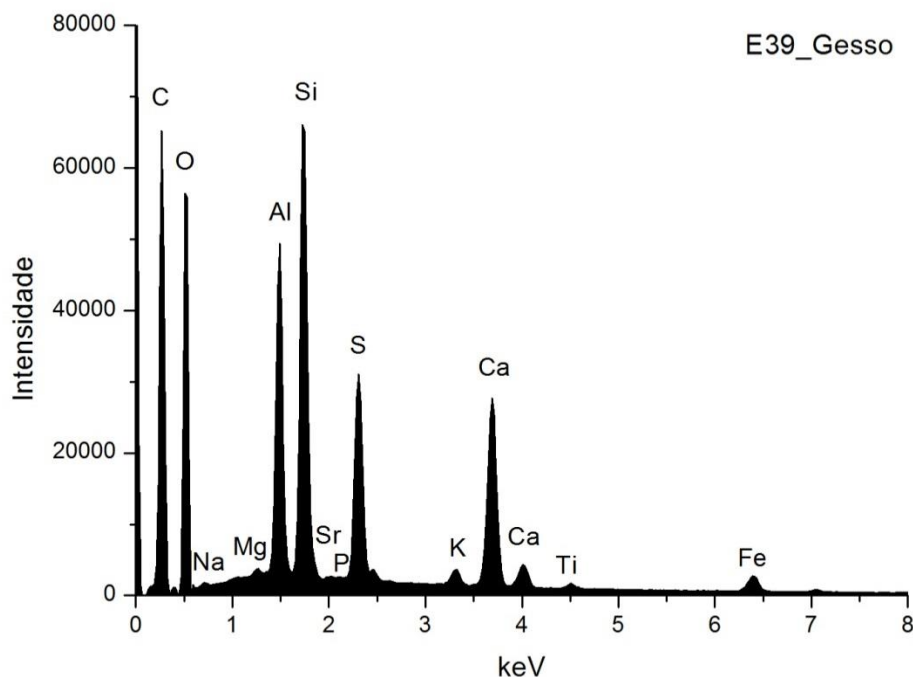


Fig. A I. 333 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	Na	K	Ti	At norm 100% Ca/S
Wt %	7,98	4,58	0,13	7,57	6,49	0,38	0,12	1,71	0,38	0,65	0,33	
Wt norm 100%	6,17	3,55	0,10	5,86	5,02	0,29	0,09	1,33	0,29	0,50	0,25	
At norm 100%	2,41	1,73	0,02	3,26	2,91	0,19	0,05	0,37	0,20	0,20	0,08	1,39

Tabela A I. 133 - Tabela com os resultados da quantificação.

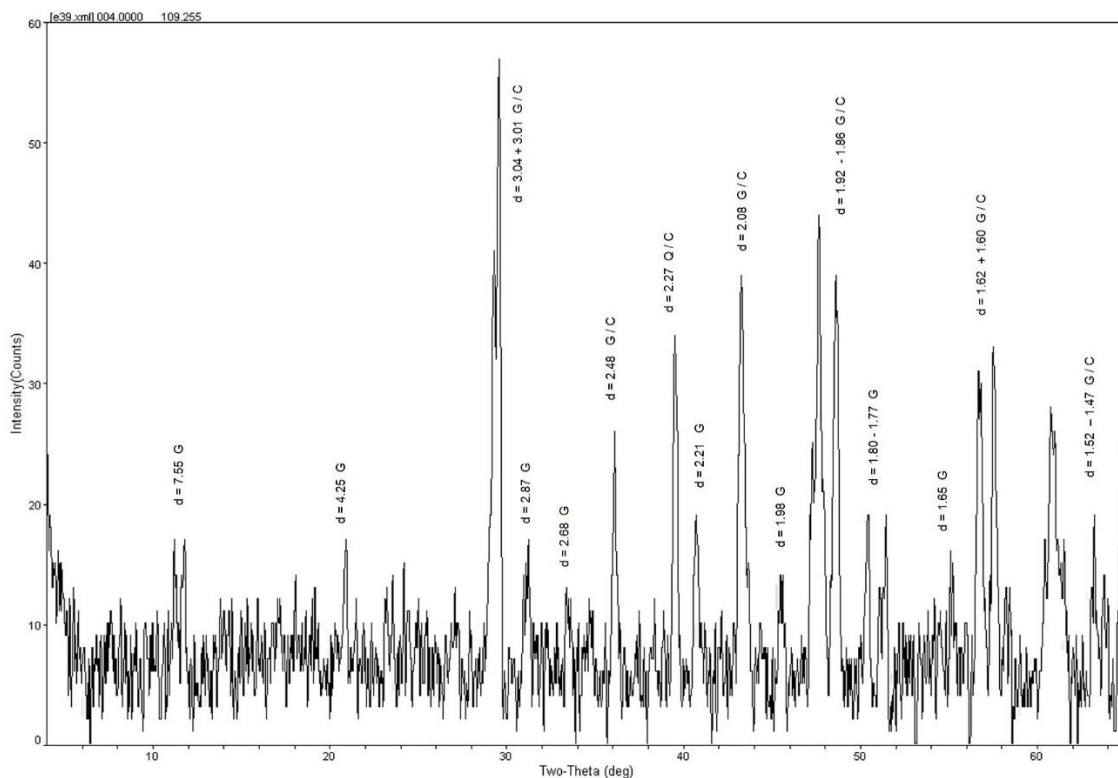
A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

A proporção elevada de Si e Al sugere uma presença significativa de silicatos, nomeadamente quartzo e minerais argilosos, na forma de impureza.

A presença de P sugere a presença de fosfato de cálcio também na forma de impureza.

## E39\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 334 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G) e calcite (C), o que sugere que neste caso terá sido usado apenas gesso fino (sulfato de cálcio diidratado), tal como sugerido pela forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. Coincide igualmente com os resultados de EDS. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

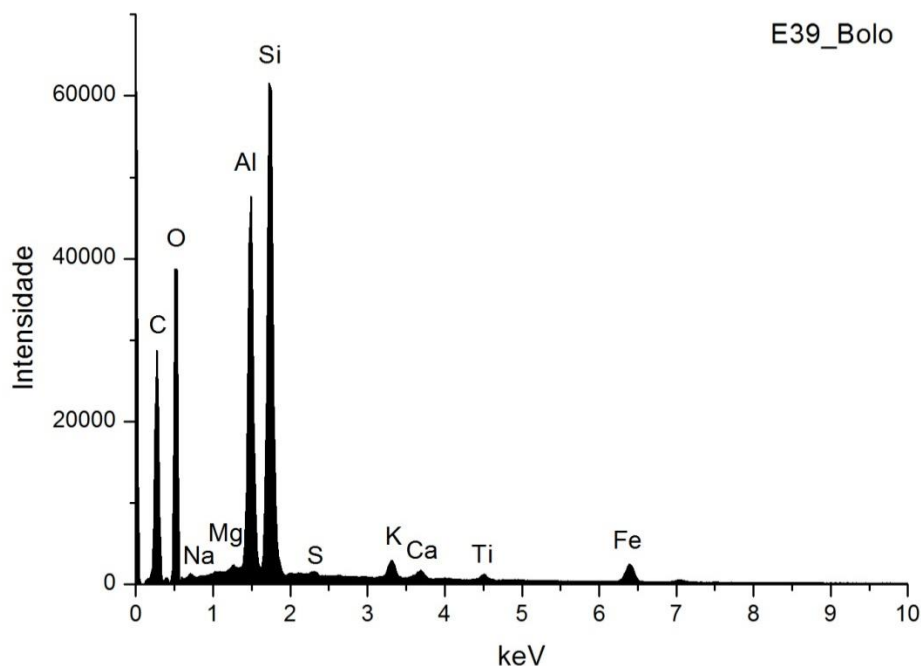


Fig. A I. 335 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	13,43	11,14	2,97	0,5	0,92	0,51	0,44	0,53	0,21	
<b>Wt norm 100%</b>	11,36	9,43	2,52	0,42	0,78	0,43	0,37	0,45	0,17	
<b>At norm 100%</b>	6,42	5,55	0,72	0,28	0,32	0,17	0,26	0,15	0,09	0,86

Tabela A I. 134 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.



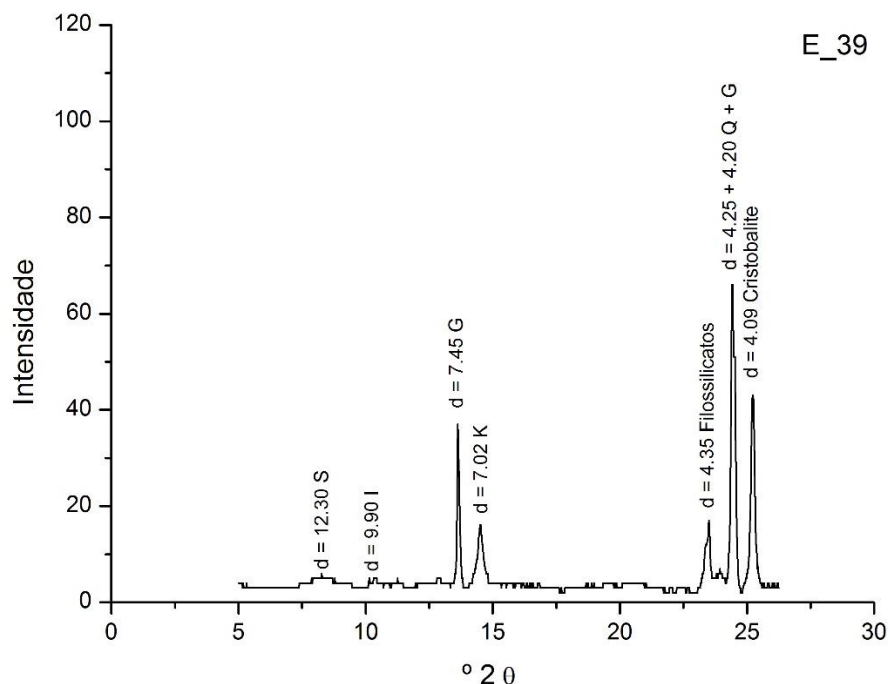


Fig. A I. 336 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	86	8	5

Tabela A I. 135 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.



## E39\_ EDS\_OURO

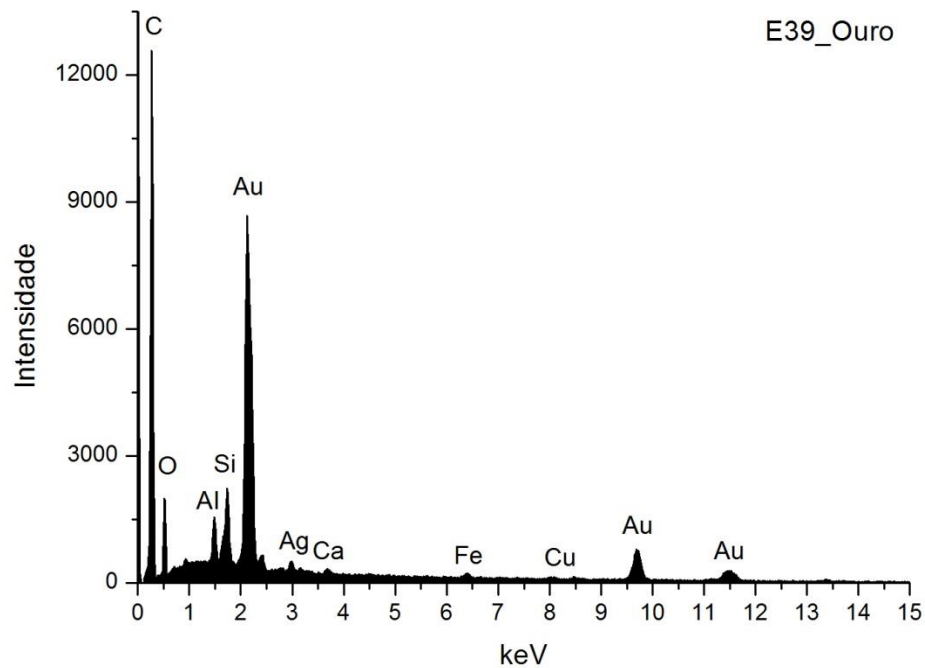


Fig. A I. 337 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

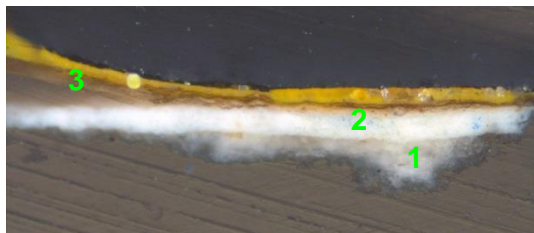
Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	92,9	6,0	1,1	22,30

Tabela A I. 136 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

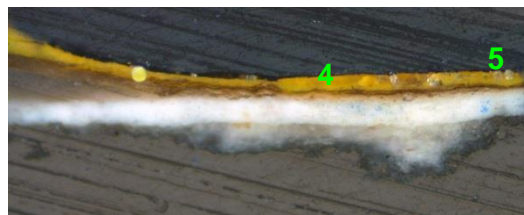
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## E41\_AMOSTRA DE OURO MATE



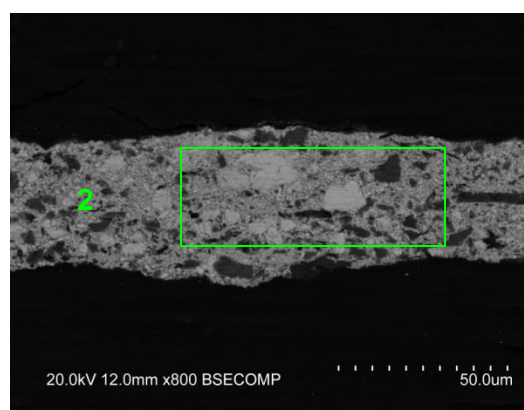
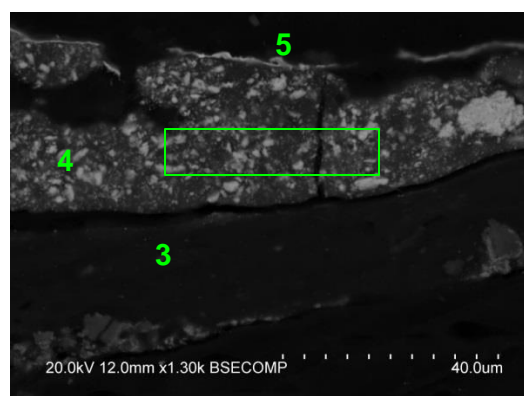
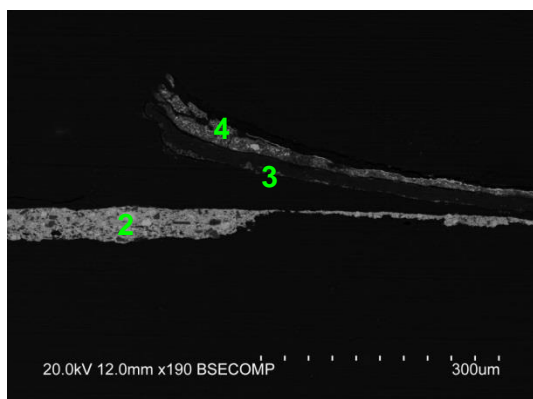
**Fig. A I. 338 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca translúcida.
- 2 – Camada de preparação branca opaca.
- 3 – Camada translúcida, provavelmente rica em aglutinante, entre a preparação e a camada de tinta amarela usada em substituição do bolo.
- 4 – Camada de tinta amarela aplicada em substituição do bolo sobre as camadas de preparação.



**Fig. A I. 339 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 5 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre a camada de tinta amarela.



**Figs. A I. 340, A I. 341 e A I. 342 - SEM - BSE, ampliações de 190, 1300 e 800 x:**

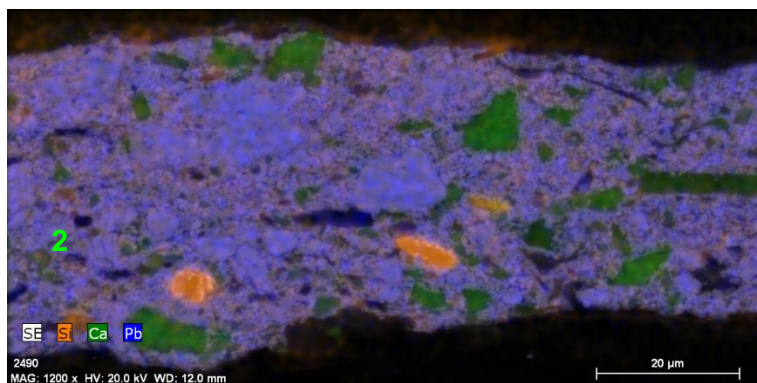
Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas no corte analisado por SEM não se identifica a camada 1, provavelmente constituída por sulfato de cálcio, e que pode ter-se perdido durante um segundo polimento do corte estratigráfico.

2 – Camada de preparação branca, constituída por partículas de forma e tamanho heterogéneos. A opacidade da camada sugere que o componente principal será um pigmento branco constituído por elementos de elevado número atómico. Espessura de 35 a 40  $\mu\text{m}$ .

3 – Camada translúcida, provavelmente rica em aglutinante, entre a preparação e a camada de tinta amarela usada em substituição do bolo.

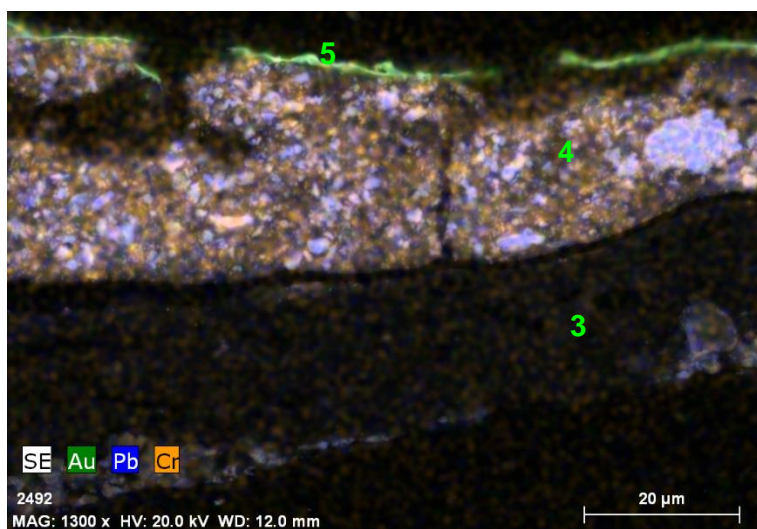
4 – Camada de tinta amarela aplicada sob a folha de ouro, constituída por partículas de forma e tamanho heterogéneos. A opacidade das partículas é variável, o que sugere mistura de compostos constituídos por elementos de número atómico também variável. Espessura de 15 a 30  $\mu\text{m}$ .

5 – Folha metálica aplicada sobre a camada de tinta amarela.



**Fig. A I. 343 - SEM – SE, mapa de distribuição elementar (ampliação 1200 x):**

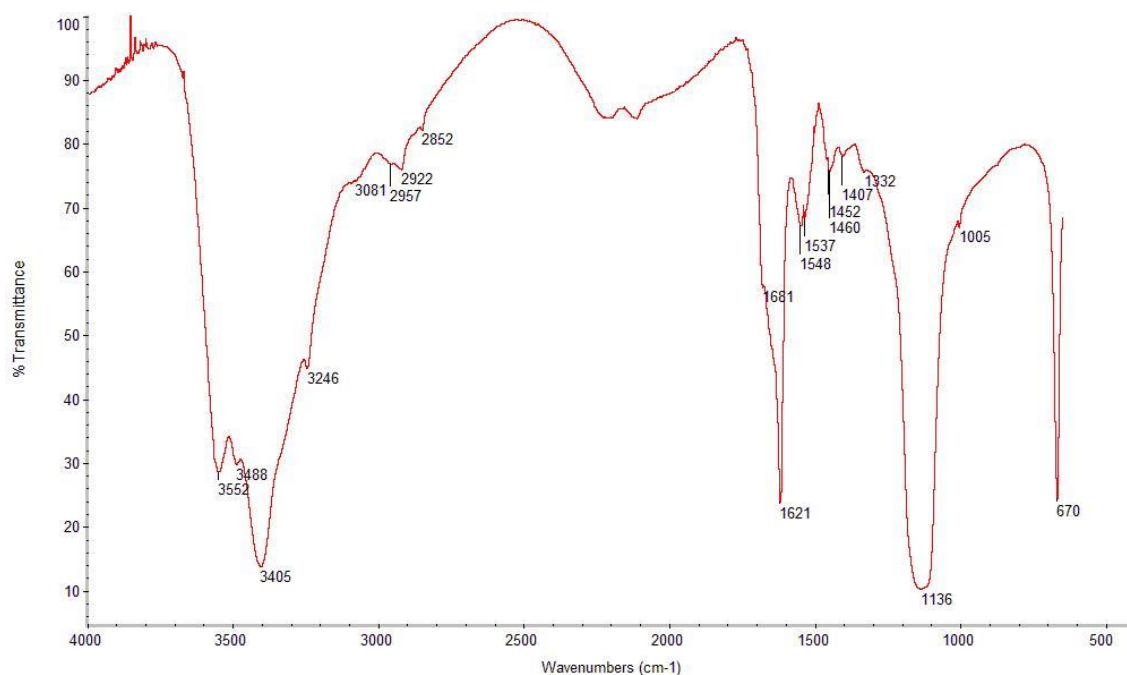
Os elementos seleccionados permitem identificar um pigmento de chumbo como componente principal da camada 2, provavelmente misturado com uma carga de cálcio.



**Fig. A I. 344 - SEM – SE, mapa de distribuição elementar (ampliação 1300 x):**

A camada de tinta amarela (4) terá como componentes principais pigmentos à base de chumbo e crómio ou mesmo cromato de chumbo amarelo ( $\text{PbCrO}_4$ ).

## E41\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA\_CAMADA 1



**Fig. A I. 345 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada 1 da preparação branca assinalada na imagem de PLM.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3552 e 3246  $\text{cm}^{-1}$  - elongações O-H

1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

1136  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

2922  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1548, 1537  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

1460  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-H

## E41\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA\_ CAMADA 2

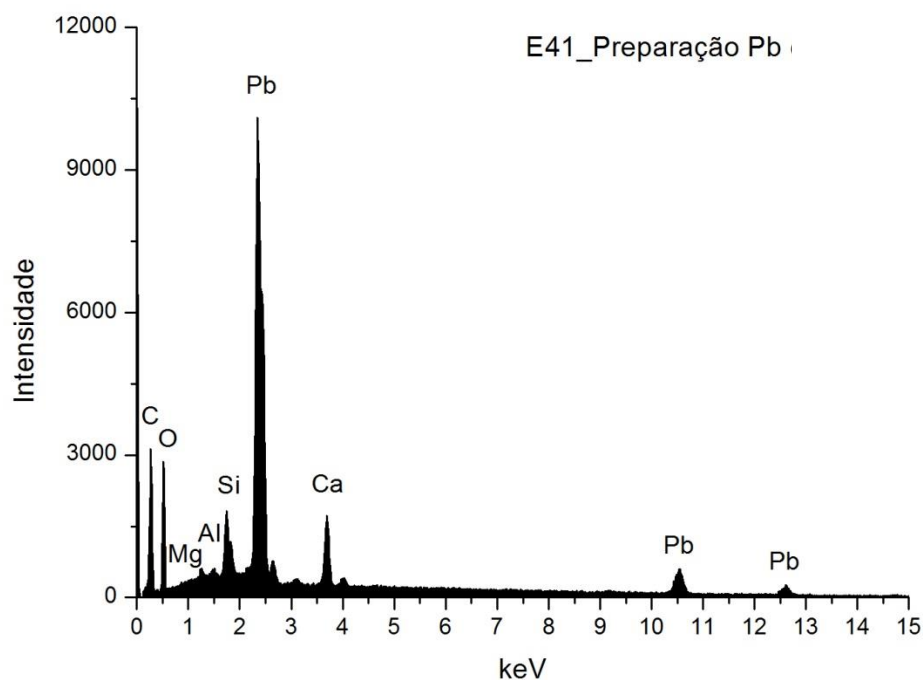


Fig. A I. 346 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Pb	Ca	Si	Al	Mg
<b>Wt %</b>	55,58	5,94	1,45	0,14	0,44
<b>Wt norm 100%</b>	55,76	6,18	1,51	0,15	0,46
<b>At norm 100%</b>	8,61	4,94	1,72	0,18	0,60

Tabela A I. 137 - Tabela com os resultados da quantificação.

Considerando a cor da camada e as características das partículas, é provável que a mesma seja constituída por branco de chumbo a que terá sido adicionado carbonato de cálcio como extensor.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de silicatos, nomeadamente de quartzo.

#### E41\_ EDS\_CAMADA AMARELA 4

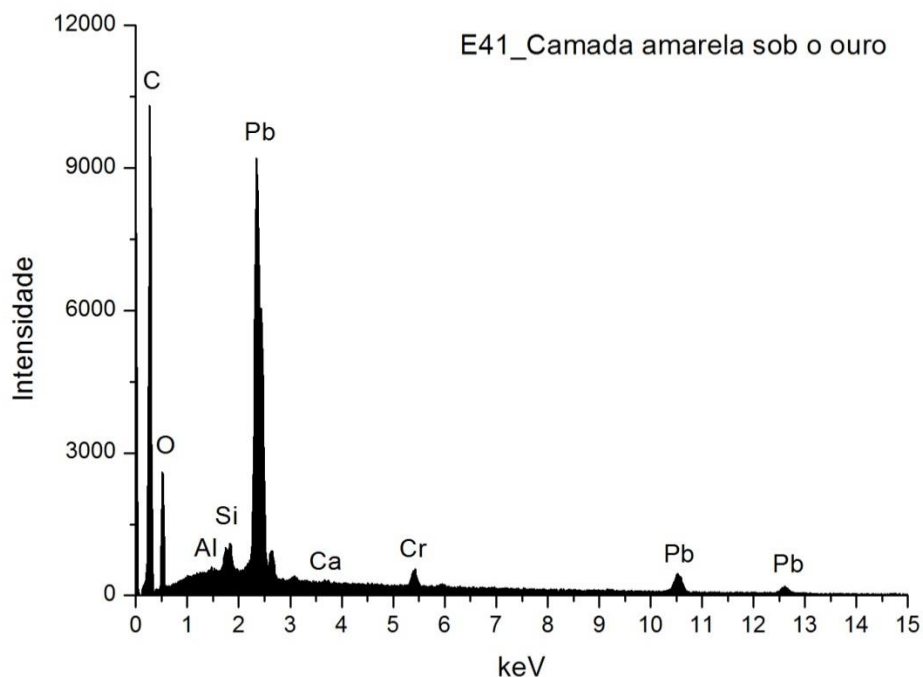


Fig. A I. 347 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 4 da imagem de SEM.

	Pb	Cr	Si	Ca	Al	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	26,76	1,66	0,30	0,21	0,04	
<b>Wt norm 100%</b>	36,94	2,29	0,41	0,28	0,05	
<b>At norm 100%</b>	3,61	0,89	0,30	0,14	0,04	0,86

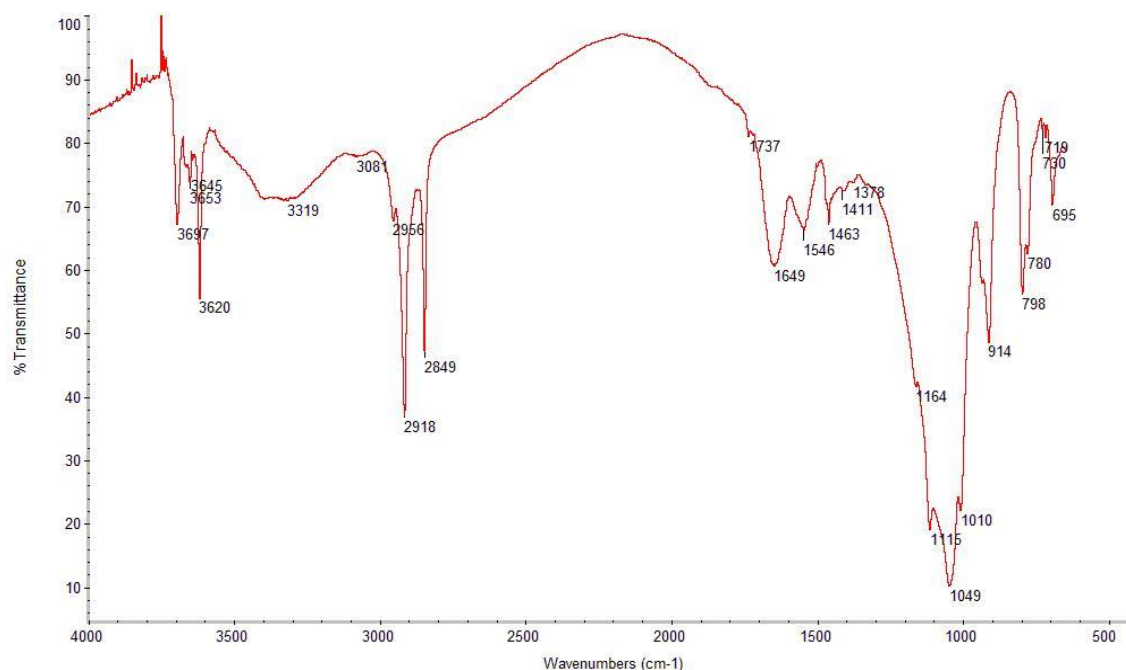
**Tabela A I. 138 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Provavelmente constituída por cromato de chumbo ( $\text{PbCrO}_4$ ) ou mistura de pigmentos à base de chumbo e crómio.

O Ca poderá sugerir o uso de carbonato de cálcio usado como extensor.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de silicatos, nomeadamente quartzo e minerais argilosos na forma de impureza.

#### E41\_FTIR\_CAMADA AMARELA 4



**Fig. A I. 348 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de tinta amarela.**

#### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

##### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3697, 3653, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1115  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si

1010  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH

##### Cola animal:

1649  $\text{cm}^{-1}$  – amida I (elongação C=O)

1546  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

1463  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

##### Cera:

2918, 2849  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1737  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

#### **Comentários**

Através desta técnica não é possível detetar o óxido de chumbo amarelo que se presume ter sido usado através dos resultados de EDS.

Uma vez que se detectaram minerais argilosos do grupo da caulinite, a cor amarela poderá ainda ter origem num pigmento terra, como o ocre amarelo.



## E41\_ EDS\_OURO

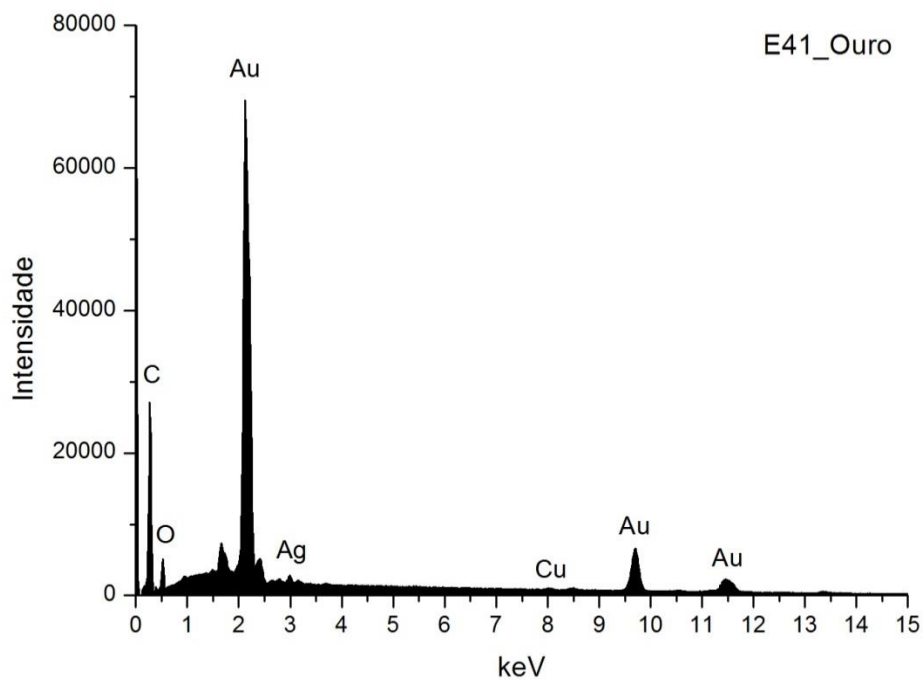


Fig. A I. 349 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 5 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	96,3	2,9	0,8	23,11

Tabela A I. 139 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## **A I - Fichas das obras populares em estudo**

## SANTA CRUZ DO DOURO

### IGREJA MATRIZ PAINÉIS DAS PAREDES DA CAPELA-MOR

#### PRIMEIRA METADE DO SÉC. XVIII



Fig. A I. 350



Fig. A I. 351

Painéis em baixo relevo, dourados e policromados, que formam parte do revestimento em talha dourada das paredes da capela-mor. Constituem um conjunto de quatro cenas da Paixão de Cristo, tendo sido aplicadas duas em cada uma das paredes.

As duas imagens, da esquerda para a direita, mostram a representação de um Calvário (lado da Epístola) e de Cristo a caminho do Calvário (lado do Evangelho).

Apresentam molduras decoradas com motivos fitomórficos, com perfil inferior decorado com ovos e dardos.

Assentam sobre painéis retangulares, com cartela, envolvidos por *ferroneries* e acantos, e definidos por duas mísulas salientes decoradas com folhas de acanto e vieiras.

Este painel revela algum domínio da técnica de entalhe, assim como o provável conhecimento por parte do entalhador de gravuras ou exemplares com representações da mesma temática. O grupo escultórico, que evidencia movimento e algum cuidado no tratamento anatómico das personagens, preenche a totalidade da superfície do painel. As figuras são dispostas respeitando a perspetiva.

## P84\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



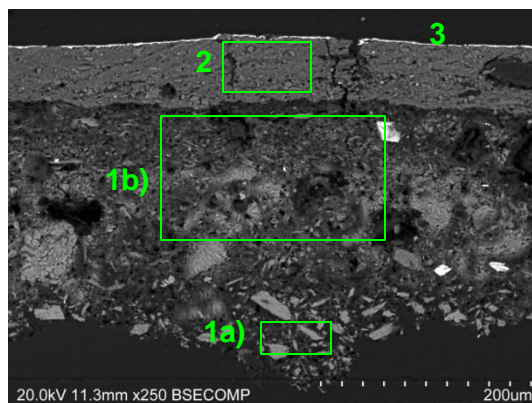
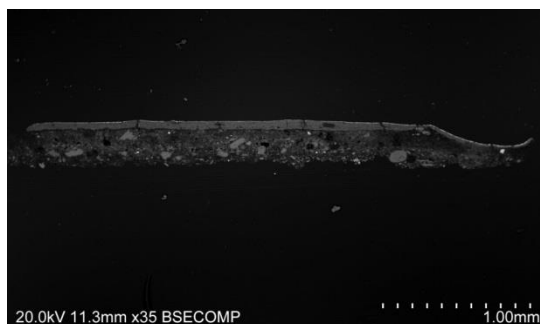
Fig. A I. 352 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):



Fig. A I. 353 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja com áreas esbranquiçadas.

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



Figs. A I. 354 e A I. 355 - SEM - BSE, ampliação de 35 x e 250 x:

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

- 1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 130 a 210  $\mu\text{m}$ .

- 1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente heterogênea, com vazios e partículas de maior dimensão. Espessura de 50 a 60  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea, embora se identifiquem algumas partículas de grandes dimensões. Espessura de 50 a 60  $\mu\text{m}$ .

- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P84\_EDS\_GESSO GROSSO

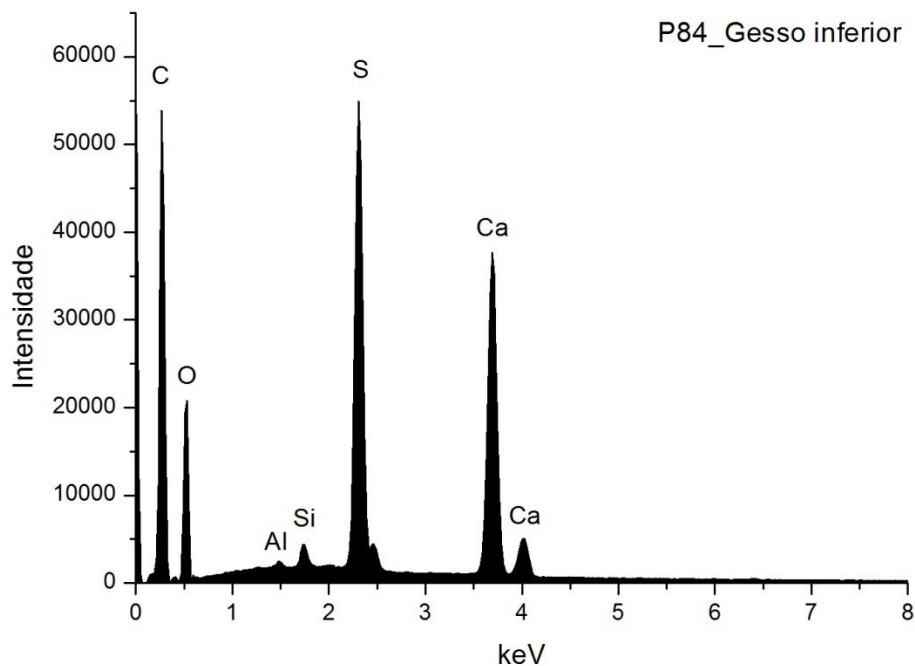


Fig. A I. 356 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na imagem de SEM na camada 1a).

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	14,86	10,29	0,38	0,08	
Wt norm 100%	11,21	7,76	0,28	0,06	
At norm 100%	4,14	3,59	0,15	0,03	1,16

Tabela A I. 140 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos.

## P84\_EDS\_GESSO FINO

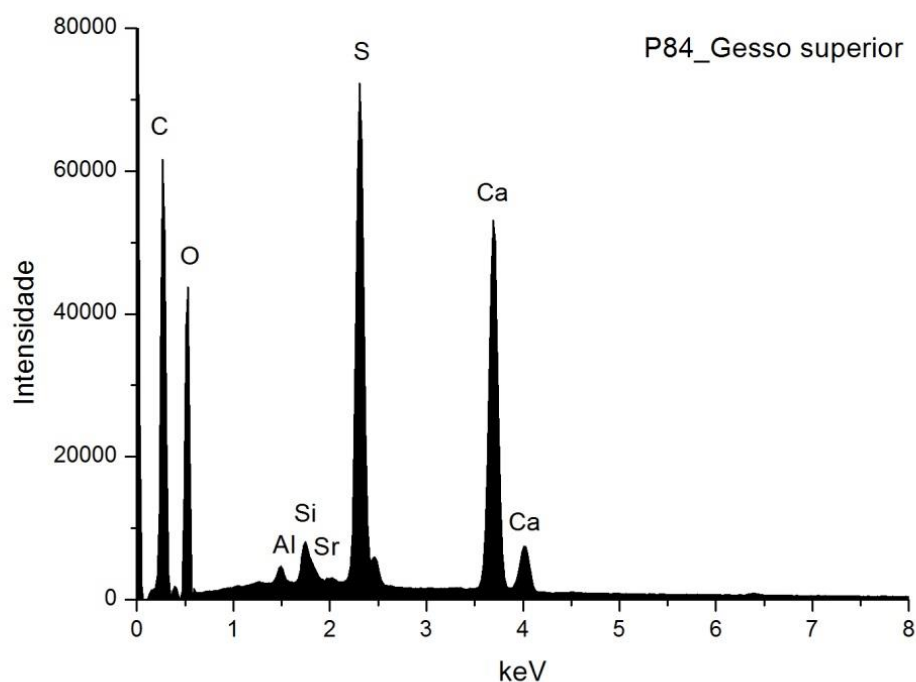


Fig. A I. 357 Espectro de EDS recolhido da área assinalada na imagem de SEM na camada 1b).

	Ca	S	Sr	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,70	11,19	1,21	0,57	0,35	
<b>Wt norm 100%</b>	10,90	7,77	0,84	0,39	0,25	
<b>At norm 100%</b>	4,16	3,70	0,15	0,21	0,14	1,12

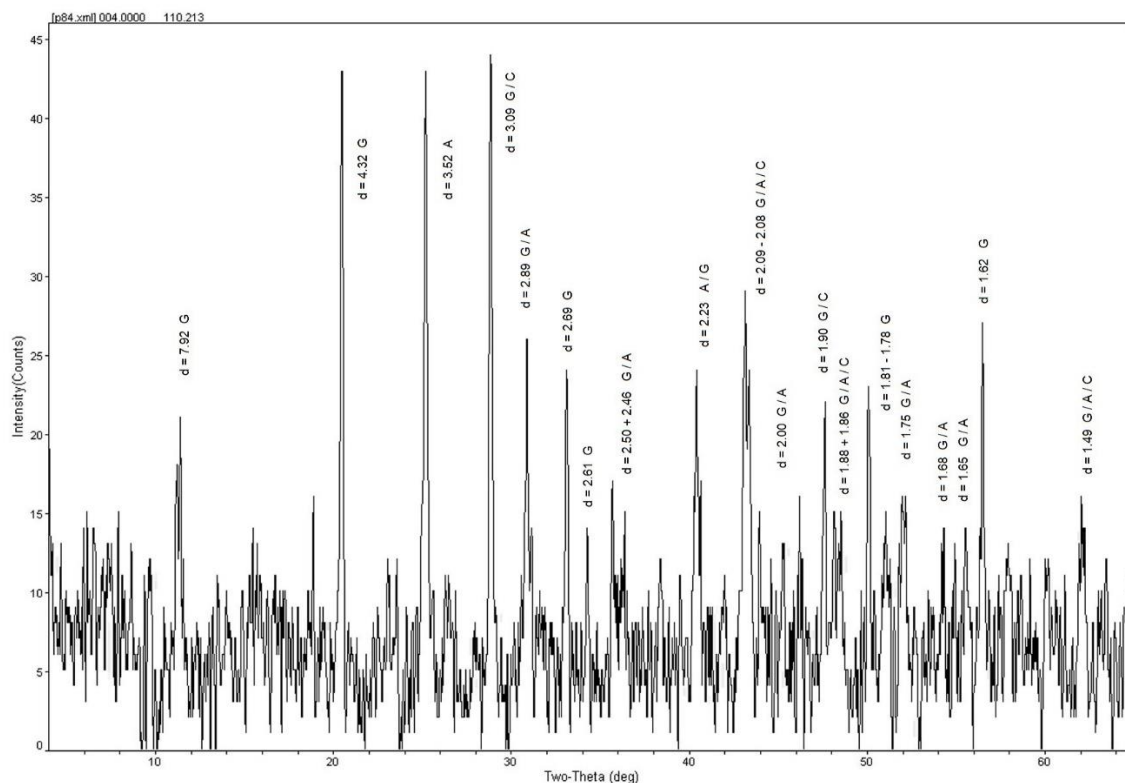
Tabela A I. 141 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr detetado nesta análise de área está presente na forma de sulfato. Identifica-se em partículas dispersas nas camadas de preparação da maior parte das amostras de sulfato de cálcio analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como o quartzo e minerais argilosos.

## P84\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 358 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio dihidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.



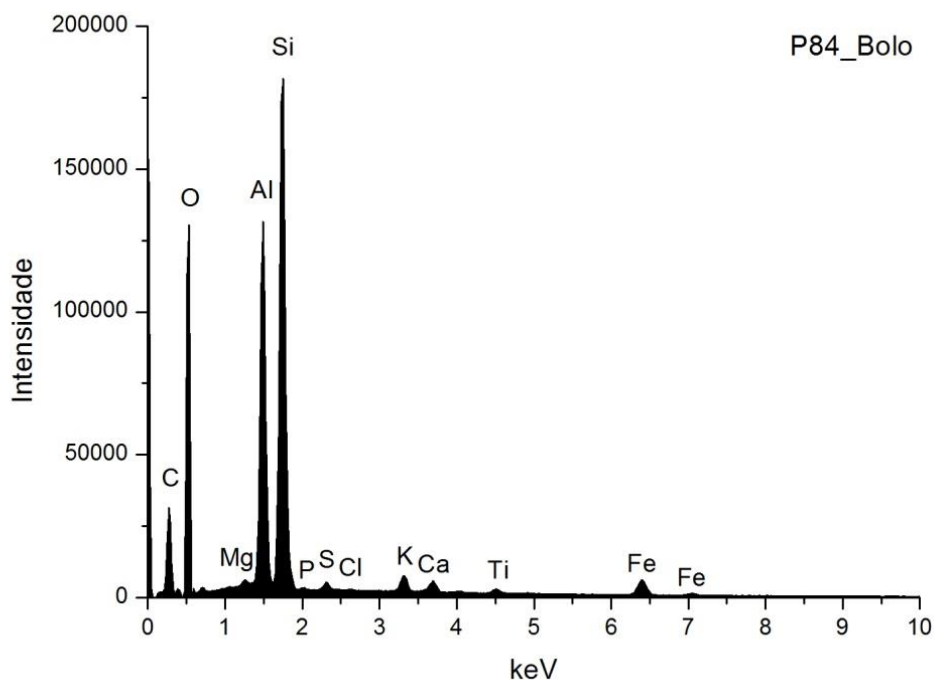


Fig. A I. 359 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	P	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	15,12	11,58	2,74	0,38	0,85	0,70	0,41	0,23	0,03	
<b>Wt norm 100%</b>	15,51	11,88	2,82	0,39	0,87	0,72	0,42	0,24	0,03	
<b>At norm 100%</b>	9,49	7,56	0,87	0,28	0,38	0,31	0,15	0,13	0,02	0,80

Tabela A I. 142 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atómica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.



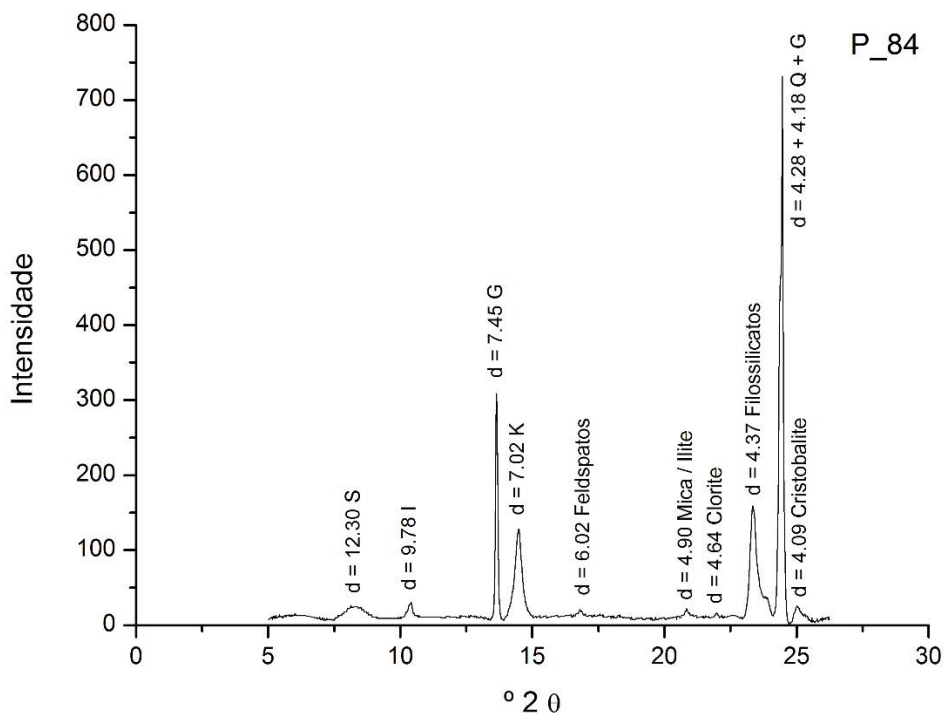


Fig. A I. 360 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE	CLORITE
	78	14	7	1

Tabela A I. 143- Tabela com os resultados da quantificação.

Os principais minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P84\_OURO

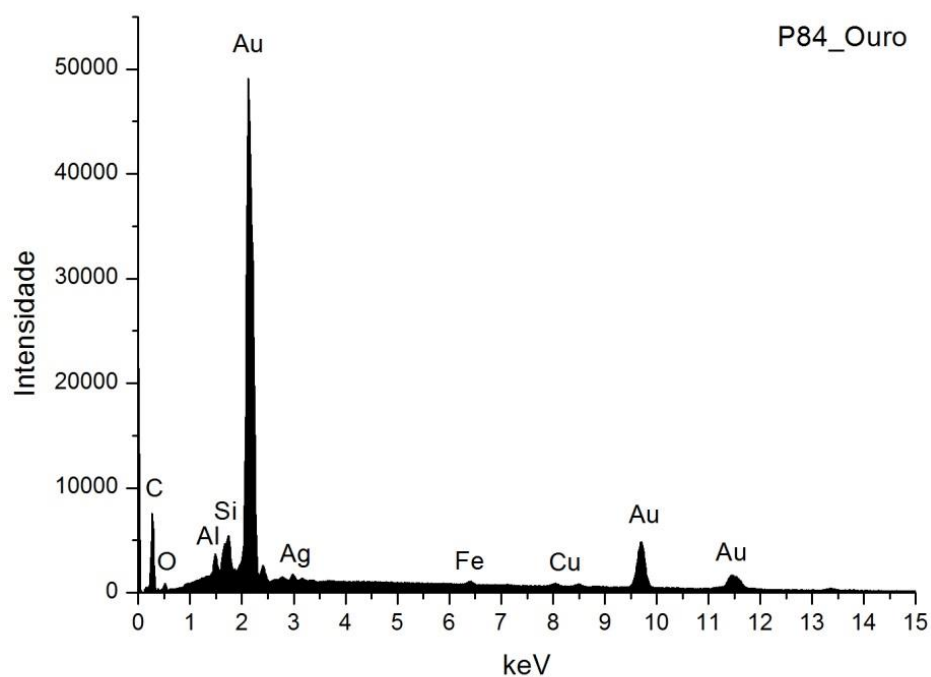


Fig. A I. 361 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	96,0	2,8	1,3	23,03

Tabela A I. 144 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## P91\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



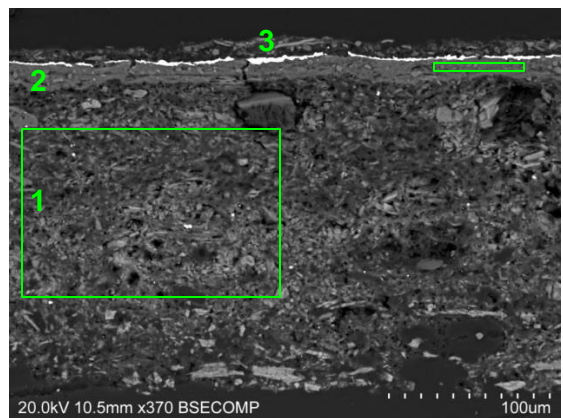
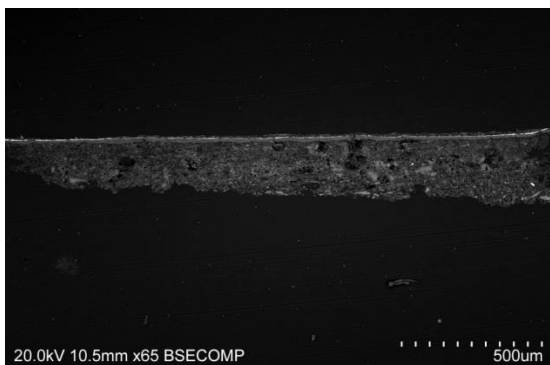
**Fig. A I. 362 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e acastanhadas.  
2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 363 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 364 e A I. 365 - SEM - BSE, ampliações de 65 e 370 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas a forma diidratada (gesso fino), embora as partículas de maiores dimensões na base possam sugerir a aplicação prévia de uma camada de sulfato de cálcio anidro que pode ter-se perdido durante a recolha da amostra. Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 100 a 250  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 10 a 15  $\mu\text{m}$ .

- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P91\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

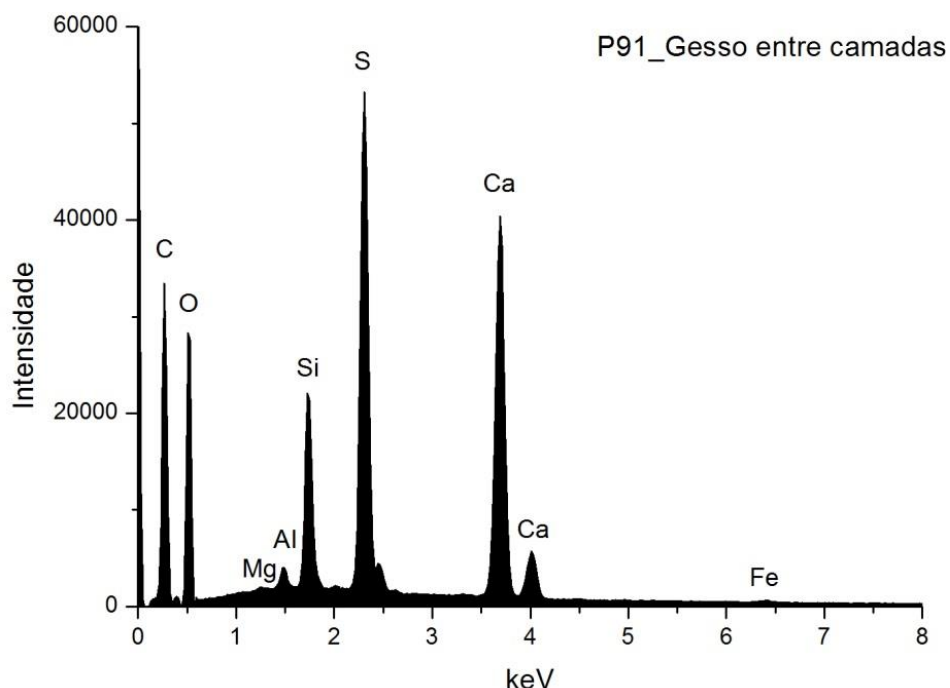


Fig. A I. 366 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na imagem de SEM na camada 1.

	Ca	S	Si	Al	Mg	Fe	At norm 100% Ca/S
Wt %	15,45	10,40	3,11	0,42	0,07	0,22	
Wt norm 100%	12,83	8,64	2,58	0,35	0,06	0,18	
At norm 100%	5,06	4,26	1,45	0,21	0,04	0,05	1,19

Tabela A I. 145 -Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação. Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

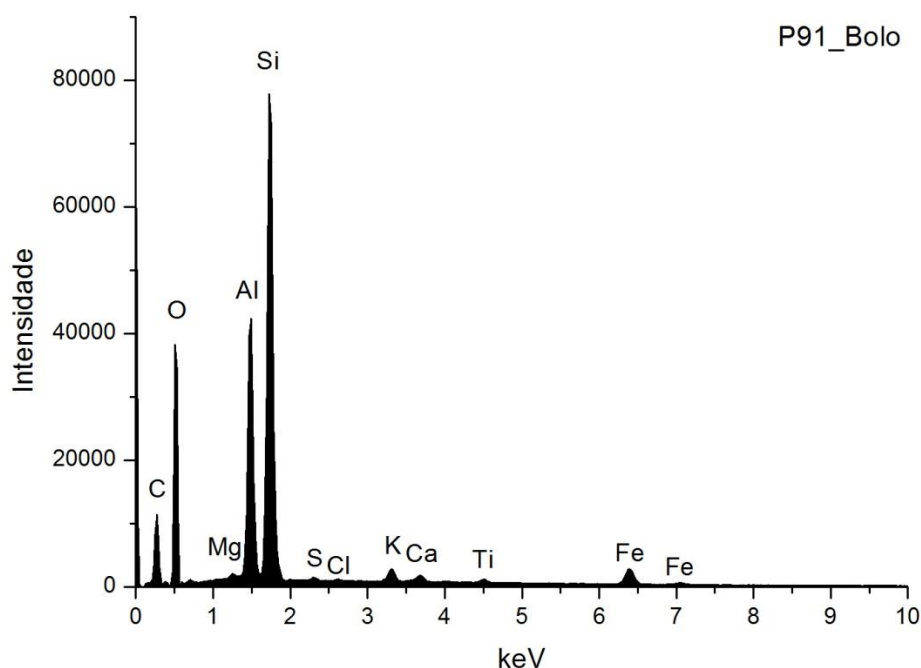


Fig. A I. 367 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	18,36	10,66	3,01	0,27	1,01	0,59	0,42	0,16	
<b>Wt norm 100%</b>	20,50	11,90	3,36	0,30	1,13	0,66	0,47	0,17	
<b>At norm 100%</b>	13,01	7,87	1,07	0,22	0,52	0,29	0,17	0,10	0,60

Tabela A I. 146 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## P91\_EDS\_OURO

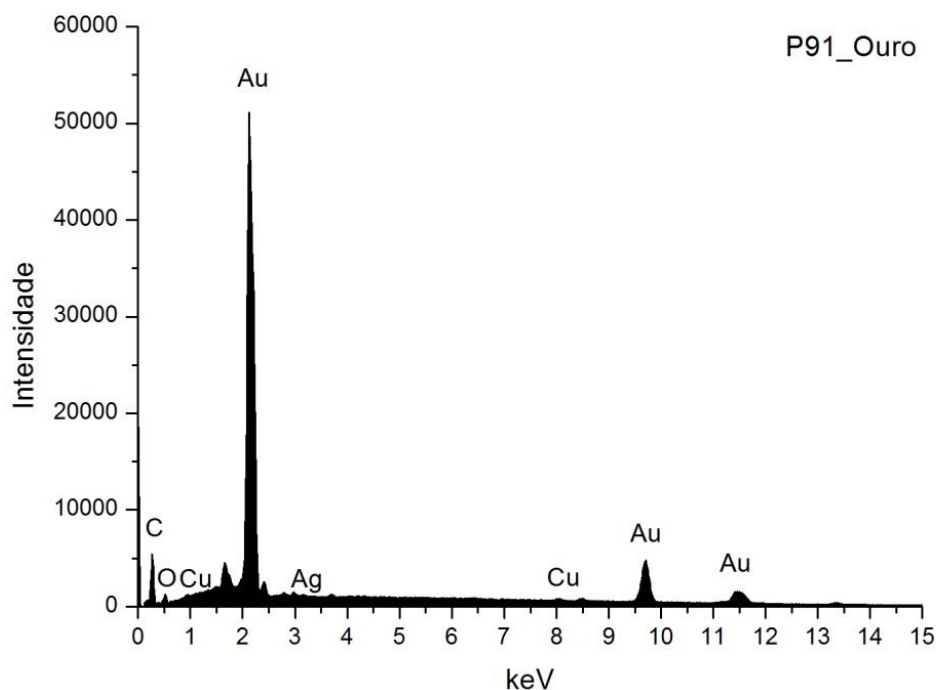


Fig. A I. 368 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	97,7	1,5	0,8	23,45

Tabela A I. 147 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

TEIXEIRA

CAPELA DE NOSSA SENHORA DOS REMÉDIOS  
RETÁBULO

PRIMEIRA METADE DO SÉCULO XVIII



Fig. A I. 369

Retábulo mor em talha dourada e policromada, em estilo barroco nacional.

Apresenta planta reta. É composto por um corpo e três tramos definidos por seis colunas torsas decoradas com pânpanos, ladeadas por duas pilastras exteriores de fustes decorados a folhas de acanto. Assentam sobre plintos paralelepípedicos decorados com elementos fitomórficos e em consola com a mesma decoração.

Remate em arco, no prolongamento das colunas, em três arquivoltas torsas, unidas na segunda e terceira volta por três aduelas em consola, com decoração de acantos e querubins, que limitam os quatro apainelados de decoração idêntica.

O tramo central apresenta moldura de acantos, remata em abóboda de concha, com peanha de decoração vegetalista e querubins.

Na base (predela), apresenta sacrário embutido, ladeado por moldura de enrolamento de acantos e porta com cruz latina.

Nos tramos laterais surgem nichos apainelados, com remate em volta perfeita, enquadrados por moldura de acantos e mísula vegetalista para colocação de imagens secundárias.

A mesa de altar, paralelepípedica, é dividida em três painéis (vazios), por molduras de acantos e anjos.

Os executantes conheceriam razoavelmente bem as exigências e conceitos deste estilo, que conseguiram reproduzir neste exemplar, com a exceção de alguns pormenores técnicos relacionados com volume, plasticidade e equilíbrio de alguns elementos decorativos, nomeadamente os que surgem reproduzidos nos painéis do ático.



## P133\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 370 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

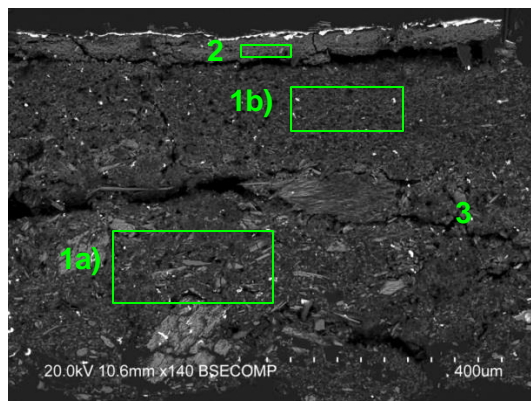
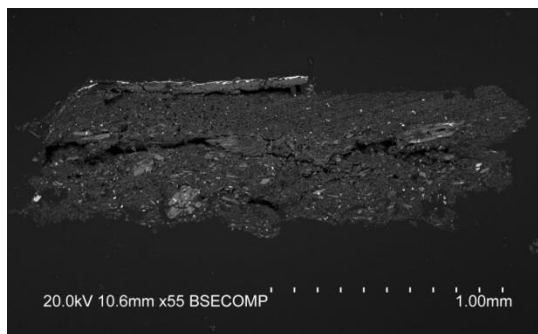
1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e acastanhadas. Notam-se fraturas entre no centro da camada de preparação branca e entre esta e a camada de bolo

2 – Camada de bolo de cor laranja, com algumas partículas vermelhas.



**Fig. A I. 371 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 372 e A I. 373 - SEM - BSE, ampliação de 55 x e 140 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino, aparentemente separadas pela fratura identificada também por OM ao centro da camada de preparação. As fraturas devem-se provavelmente à degradação da estrutura da preparação motivada pela variação de humidade:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere uma mistura de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso) e sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Espessura de 330 a 410  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 170 a 240  $\mu\text{m}$ .

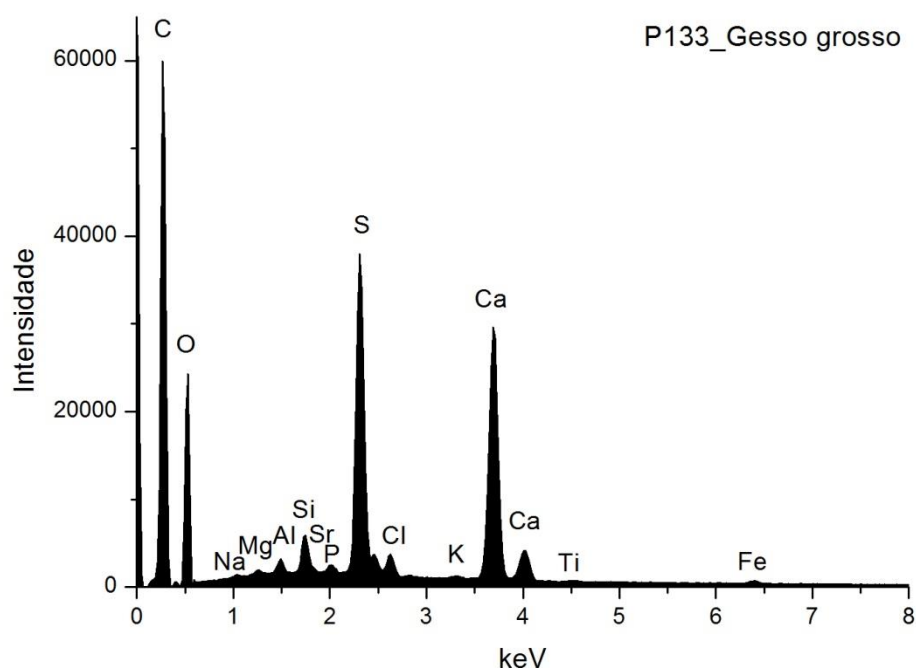


As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea. Espessura de 20 a 45  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

# P133\_EDS\_GESSO GROSSO



**Fig. A I. 374 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na imagem de SEM na camada 1a).**

	Ca	S	Si	Al	Mg	Fe	Cl	Na	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	11,77	7,35	0,62	0,23	0,05	0,15	0,30	0,56	0,03	
<b>Wt norm 100%</b>	9,18	5,73	0,48	0,18	0,04	0,24	0,44	0,03	0,07	
<b>At norm 100%</b>	3,34	2,61	0,25	0,10	0,02	0,06	0,06	0,18	0,02	1,28

**Tabela A I. 148 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, tal como sucede e grande parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente silicatos como quartzo e minerais argilosos.

# P133\_EDS\_GESSO FINO

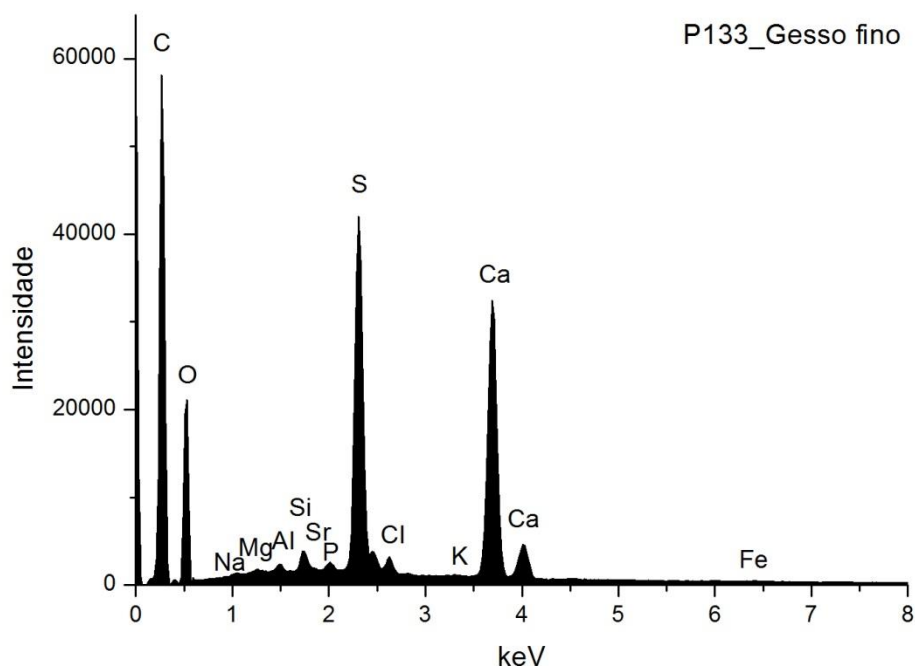


Fig. A I. 375 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na imagem de SEM na camada 1b).

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	Fe	Cl	Na	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	13,48	8,90	0,08	0,35	0,12	0,06	0,24	0,18	0,52	0,07	
<b>Wt norm 100%</b>	10,35	6,83	0,06	0,27	0,09	0,05	0,14	0,40	0,05	0,07	
<b>At norm 100%</b>	3,82	3,15	0,01	0,14	0,05	0,03	0,09	0,04	0,17	0,03	1,21

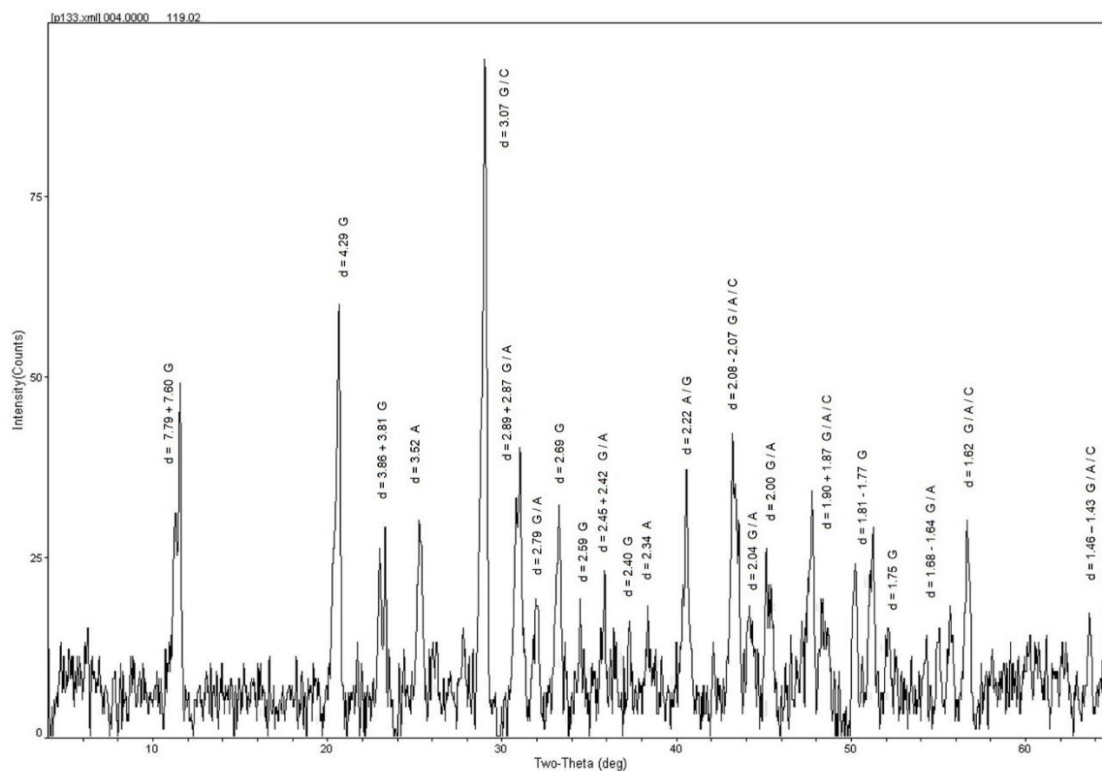
Tabela A I. 149 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, tal como sucede e grande parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## P133\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 376 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio dihidratado). Coincide com os resultados de EDS obtidos para áreas e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

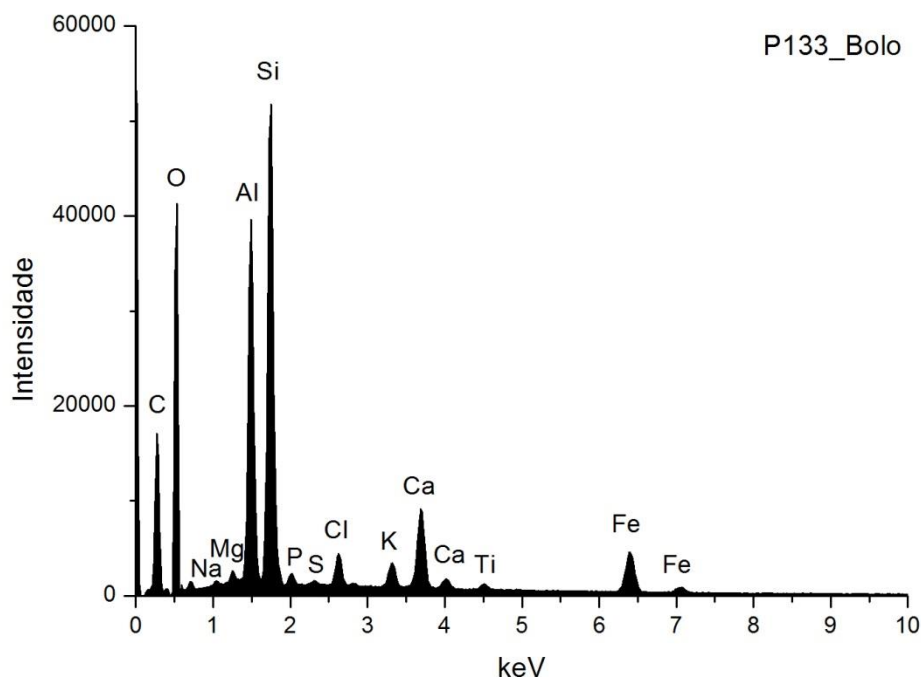


Fig. A I. 377 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl	P	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	9,33	7,95	4,89	0,23	0,82	3,61	0,10	0,38	0,03	0,76	0,17	
<b>Wt norm 100%</b>	9,97	8,50	5,23	0,25	0,88	3,86	0,11	0,41	0,03	0,82	0,18	
<b>At norm 100%</b>	5,97	5,30	1,57	0,17	0,38	1,62	0,08	0,14	0,02	0,39	0,10	0,89

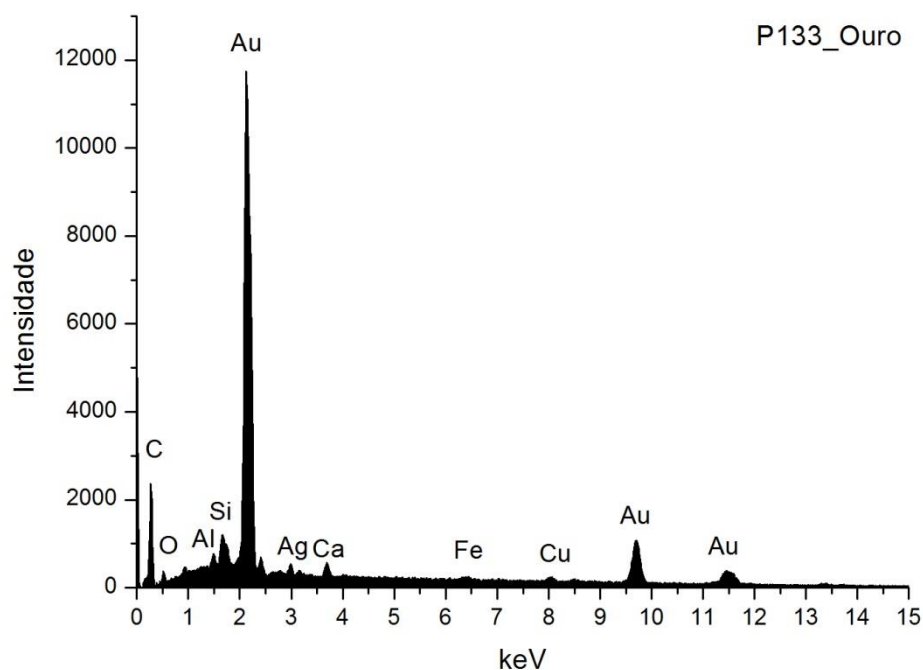
Tabela A I. 150 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase.

A concentração de Ca sugere que além de estar presente na forma de sulfato, o Ca poderá integrar a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A proporção de Fe sugere que este elemento estará presente também na estrutura de um pigmento vermelho de Fe, provavelmente um óxido.

# P133\_ EDS\_OURO



**Fig. A I. 378 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	94,3	4,0	1,7	22,63

**Tabela A I. 151 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

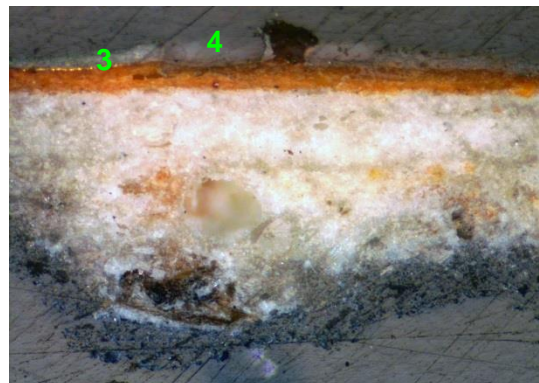
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## P134\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



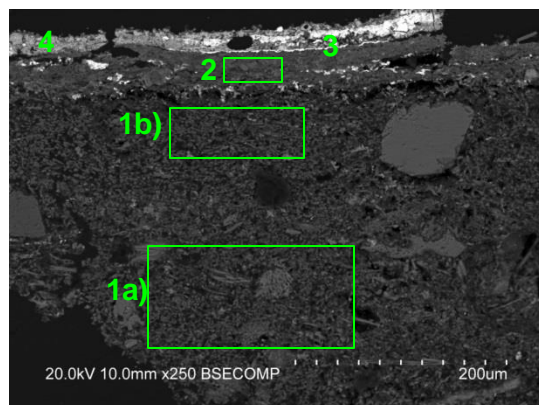
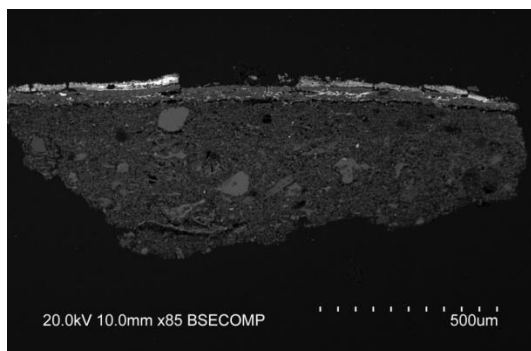
**Fig. A I. 379 -PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, com granulometria heterogênea e algumas áreas acastanhadas.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja com algumas partículas pretas e vermelhas.



**Fig. A I. 380 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.
- 4 – camada de tinta branca aplicada sobre o ouro.



**Figs. A I. 381 e A I. 382 - SEM - BSE, ampliação de 85 x e 250 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso) Espessura de 175 a 350 µm.

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 70 a 110 µm.

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem

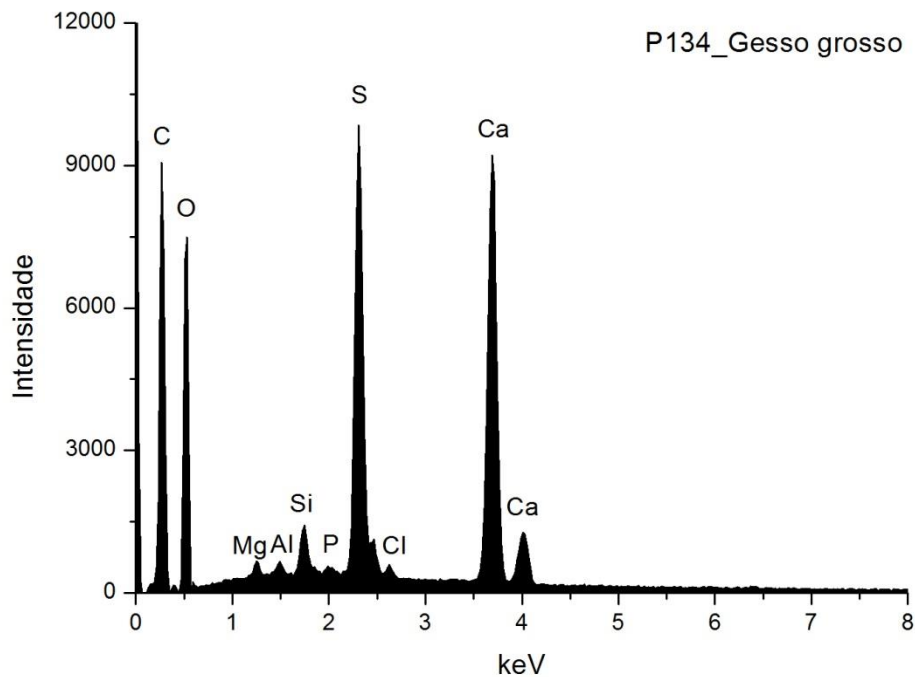
aparência homogénea, embora se visualizem algumas partículas de maior dimensão  
Espessura de 30 a 40  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – camada de tinta branca (à base de branco de chumbo) aplicada sobre o ouro.



# **P134\_ EDS\_GESSO GROSSO**



**Fig. A I. 383 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.**

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	14,46	8,69	0,76	0,20	0,29	0,18	0,30	
<b>Wt norm 100%</b>	11,86	7,13	0,62	0,16	0,24	0,15	0,25	
<b>At norm 100%</b>	4,57	3,44	0,34	0,09	0,15	0,08	0,11	1,33

**Tabela A I. 152 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

# P134\_ EDS\_GESSO FINO

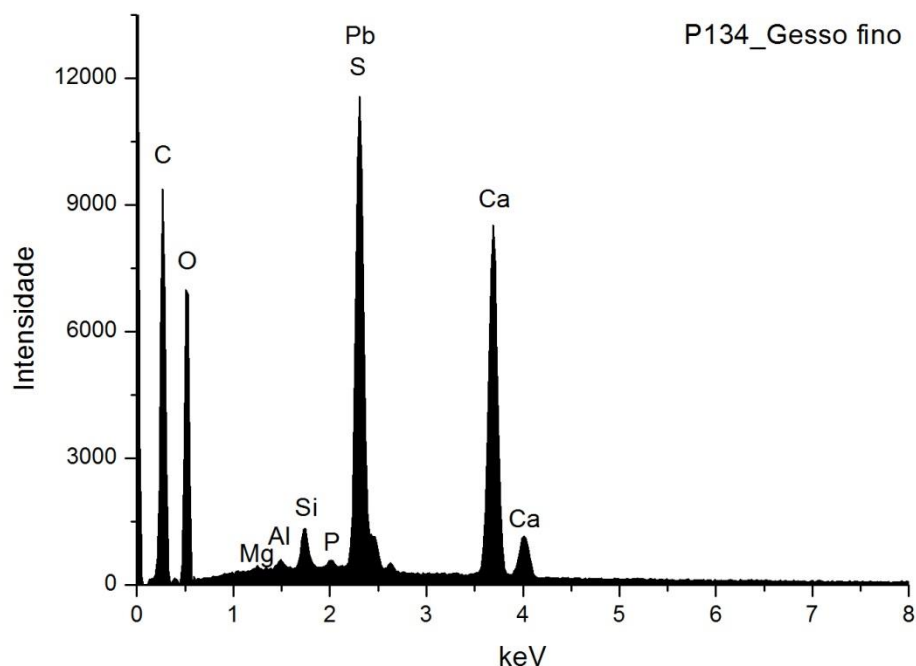


Fig. A I. 384 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Pb	Si	Al	Mg	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,42	9,39	2,31	0,61	0,13	0,05	0,17	
<b>Wt norm 100%</b>	11,87	7,23	1,78	0,47	0,10	0,04	0,13	
<b>At norm 100%</b>	4,64	3,53	0,13	0,26	0,06	0,03	0,07	1,31

Tabela A I. 153 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Foi detetado chumbo que terá resultado do arrastamento de partículas da camada de tinta branca, existente sobre o ouro, durante o polimento do corte estratigráfico.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

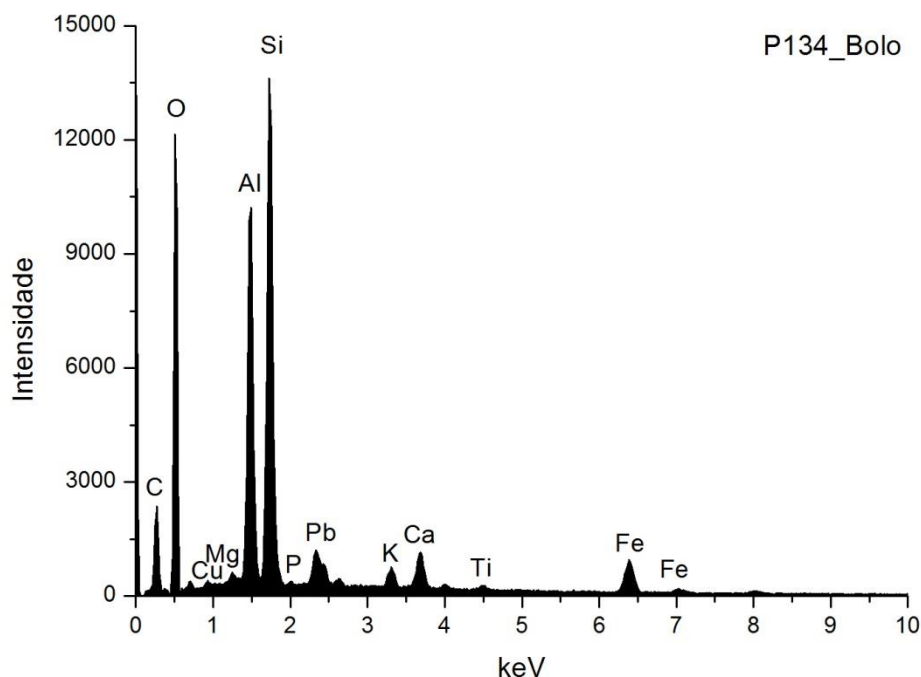


Fig. A I. 385 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Pb	Mg	K	Ca	Ti	P	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	12,37	10,45	5,10	2,85	0,34	0,85	1,94	0,33	0,03	
<b>Wt norm 100%</b>	14,98	12,66	6,17	3,45	0,42	1,03	2,36	0,40	0,04	
<b>At norm 100%</b>	10,39	9,15	2,15	0,32	0,34	0,51	1,15	0,16	0,03	0,88

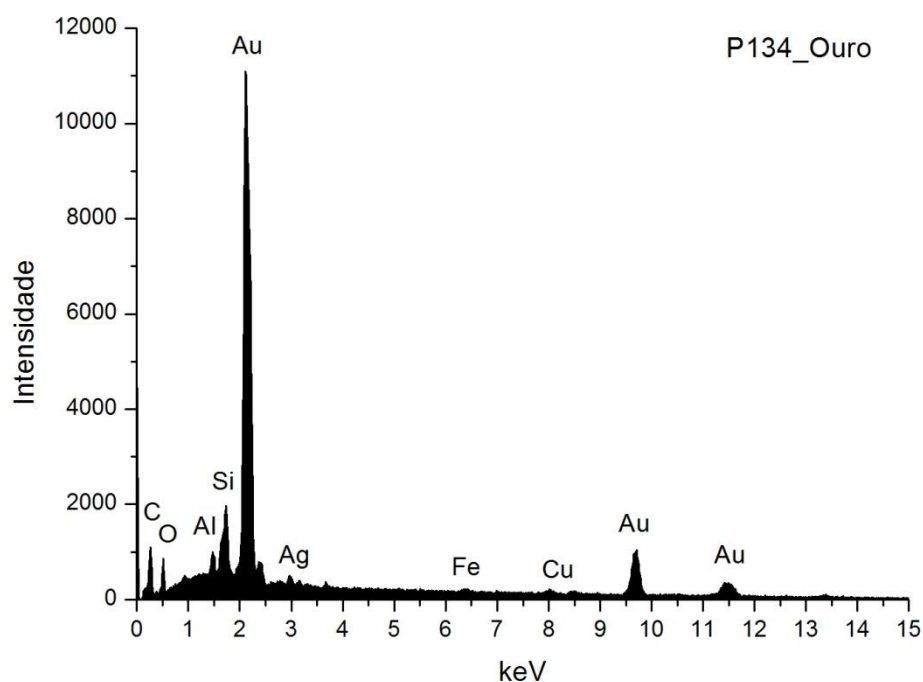
Tabela A I. 154 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere ainda a presença de ilite e o Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

A presença de Pb terá origem numa contaminação da camada de tinta branca, existente sobre o ouro, durante o polimento do corte estratigráfico.

O Ca poderá integrar a estrutura de carbonatos.

# **P134\_EDS\_OURO**



**Fig. A I. 386 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	92,0	5,9	2,0	22,09

**Tabela A I. 155- Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em quatro diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## LOIVOS DO MONTE

### IGREJA DE SANTA COMBA RETÁBULO-MOR

INICIO DO SÉC. XVIII

(DOURAMENTO E POLICROMIA EFETUADOS EM 1730? – INSCRIÇÃO VISÍVEL NO NICHOS DIREITO)



Fig. A I. 387

Retábulo em talha dourada e policromada, de estilo barroco nacional.

Apresenta planta reta e estrutura que segue modelos tardios de influência maneirista, com um corpo e três tramos definidos por quatro colunas torsas de capitel coríntio, com decoração naturalista (pâmpanos, parras, uvas), anjos e meninos.

O tramo central, de maiores dimensões, apresenta nicho com arco de volta perfeita e moldura de folhas de loureiro e de acanto.

Os tramos laterais, de dimensões mais reduzidas, apresentam apainelados enquadrados por moldura de acantos e mísula para colocação de imagem. Pode ler-se a inscrição “ANO”, no lado do Evangelho, e “1730”, no lado da Epístola.

Toda a estrutura assenta sobre predela com quatro plintos paralelepípedicos e três apainelados em talha dourada, todos decorados com decoração vegetalista (acantos e rosetões).

O remate do conjunto é feito com entablamento reto, decorado com flores e acantos, sobre o qual foi colocado, em jeito de frontão, um friso de acantos turgidos, enrolados e sobrepostos, que diferem formalmente da restante talha existente.

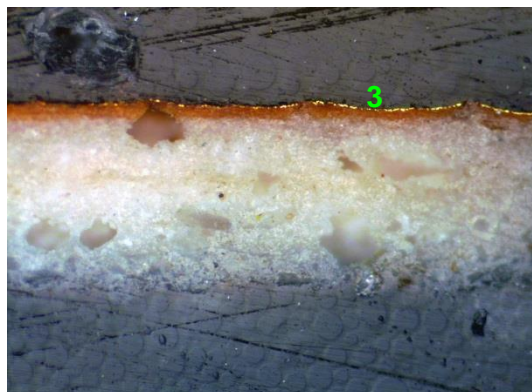
Embora claramente afastada dos grandes centros de produção, esta obra evidencia preocupação na modelação dos volumes e plasticidade dos elementos decorativos.

## P129\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



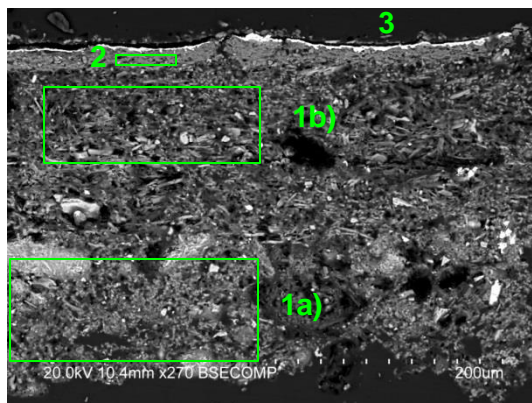
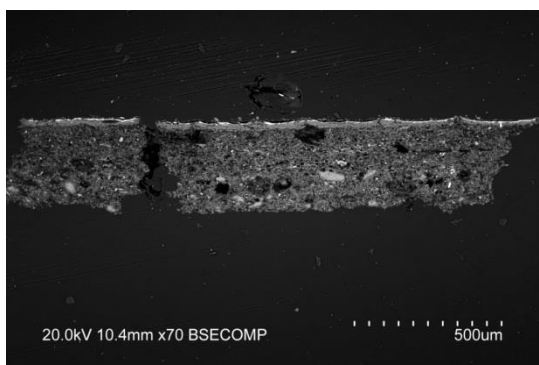
**Fig. A I. 388 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e acastanhadas.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 389 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 390 e A I. 391 - SEM - BSE, ampliação de 70 x e 270 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura média de 160  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura média de 110  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar.

Tem, no entanto, aparência ligeiramente heterogénea, com partículas de maior dimensão ou diferente orientação. Espessura de 15 a 20  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.



## P129\_EDS\_GESSO GROSSO

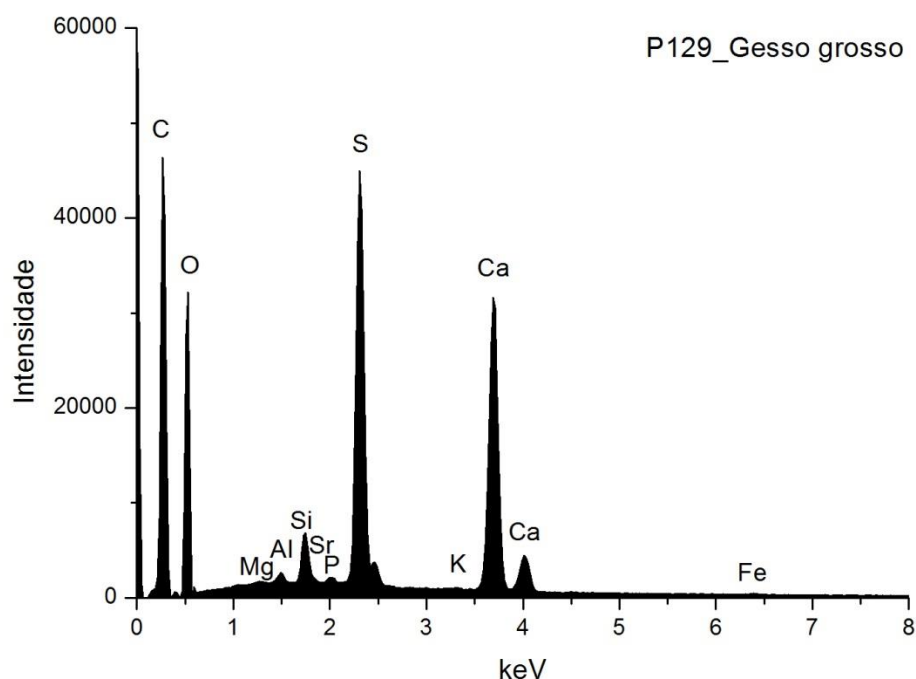


Fig. A I. 392 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	14,76	10,24	0,21	0,91	0,28	0,17	0,20	0,12	0,11	
<b>Wt norm 100%</b>	10,17	7,06	0,14	0,63	0,19	0,12	0,14	0,08	0,08	
<b>At norm 100%</b>	3,84	3,33	0,02	0,34	0,11	0,07	0,07	0,02	0,03	1,15

Tabela A I. 156 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de se encontrar na forma de sulfato, o Ca poderá estar presente na estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato tal como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.



## P129\_EDS\_GESSO FINO

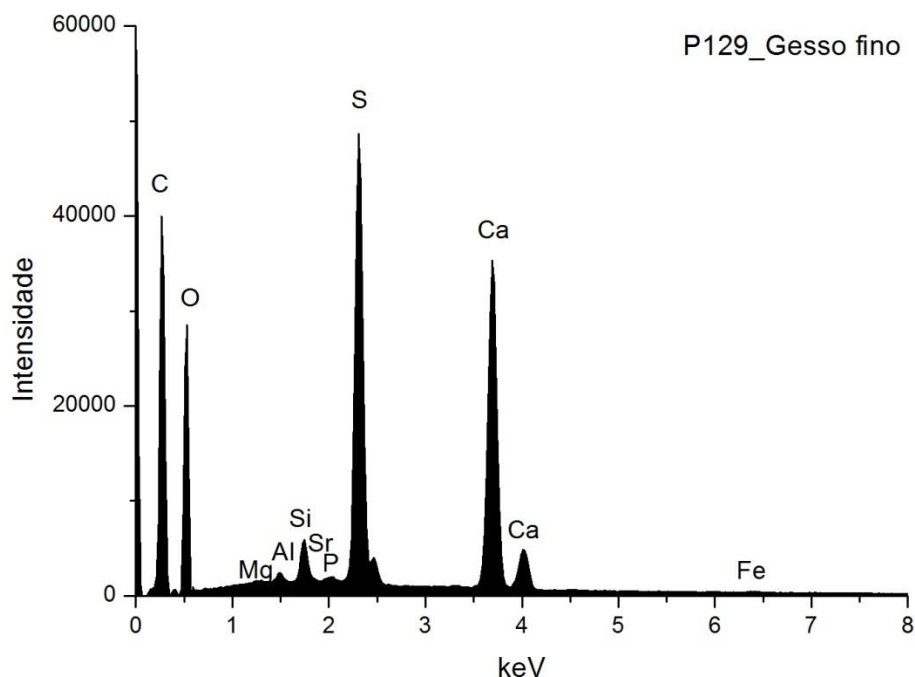


Fig. A I. 393 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,05	11,46	0,14	0,77	0,21	0,09	0,20	0,20	
<b>Wt norm 100%</b>	11,17	7,98	0,10	0,54	0,14	0,06	0,14	0,14	
<b>At norm 100%</b>	4,25	3,79	0,02	0,29	0,08	0,04	0,07	0,04	1,12

Tabela A I. 157 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de se encontrar na forma de sulfato, o Ca poderá estar presente na estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato tal como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

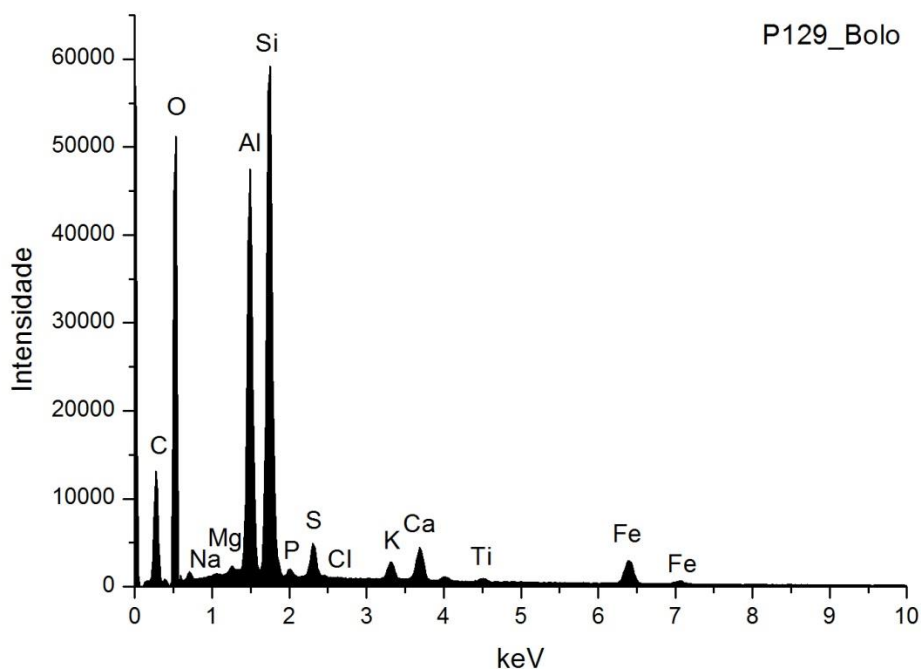


Fig. A I. 394 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

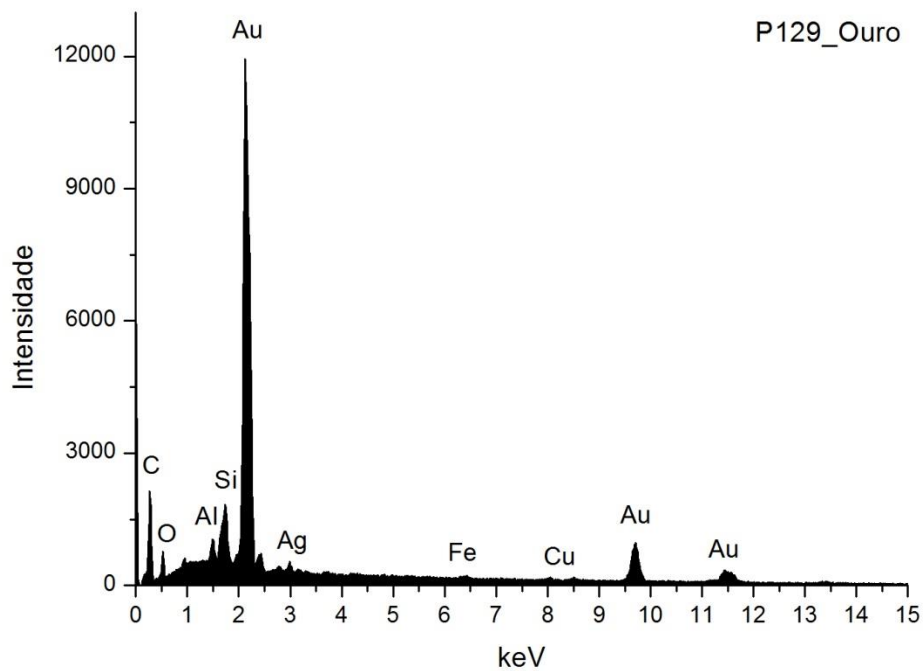
	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	14,68	12,70	3,81	0,56	0,95	2,04	0,47	0,30	1,32	
<b>Wt norm 100%</b>	12,57	10,87	3,26	0,48	0,82	1,75	0,40	0,25	1,13	
<b>At norm 100%</b>	7,65	6,89	1,00	0,34	0,36	0,75	0,30	0,09	0,60	0,90

Tabela A I. 158- Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## P129\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 395 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	95,2	3,9	0,9	22,85

**Tabela A I. 159- Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## MARCO DE CANAVESES

### IGREJA DE SÃO MAMEDE DE MANHUNCELOS RETÁBULO-MOR

#### PRIMEIRA METADE DO SÉCULO XVIII



Fig. A I. 396

Retábulo em talha dourada e policromada, de estilo barroco nacional. Trata-se de um exemplar deslocado que sofreu amputações visíveis no ático e na ausência de sotobanco (Rodrigues 2001, 61).

Tem planta reta, um corpo e três tramos, definidos por seis colunas torsas decoradas por pânpanos aves e anjos, assentes sobre plintos retangulares decorados com anjos e acantos.

O ático, em forma de arco abatido, tem duas arquivoltas concêntricas, seccionadas por quatro aduelas salientes, e é decorado por aves, anjos, folhas de acanto e pânpanos. É encimado por fénix.

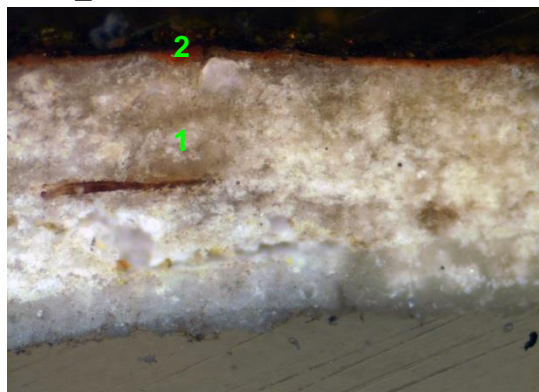
O tramo central, com molduras de acantos na boca de cena, apresenta trono expositivo (de execução posterior) de quatro degraus com o mesmo tipo de decoração vegetalista sobre fundo branco, com parede fundeira em tom de azul, assim como as dos nichos laterais.

Na base do trono encontra-se o sacrário com moldura de acantos, aves, porta ladeada por dois meninos e remate em enrolamento de acantos, anjo e vieira.

Os tramos laterais, definidos por colunas exteriores, apresentam molduras de acantos e mísulas salientes, de decoração fitomórfica.

Os executantes terão conhecido razoavelmente as exigências e conceitos deste estilo, que conseguiram reproduzir neste exemplar, com a exceção de alguns pormenores técnicos relacionados com o volume, plasticidade, dimensão e equilíbrio de alguns elementos decorativos.

## P113\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 397 - PLM - imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

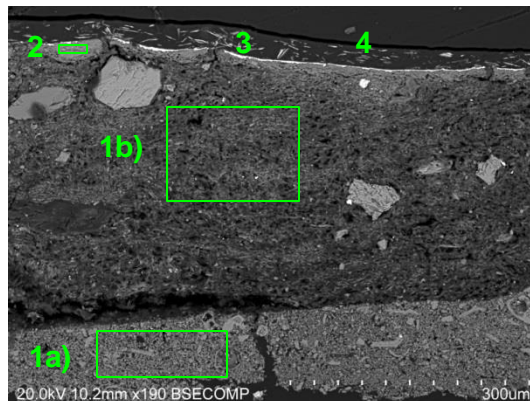
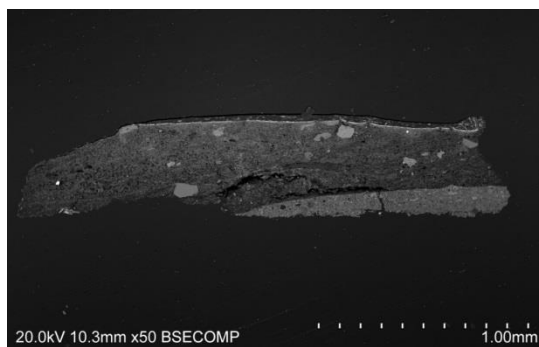
1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com áreas e algumas partículas acastanhadas.

2 – Camada de bolo de cor vermelha com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 398 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 399 e A I. 400 - SEM - BSE, ampliação de 50 x e 190 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre a camada inferior de preparação branca à base de carbonato de cálcio e a camada superior à base de sulfato de cálcio:

1a) – Camada de carbonato de cálcio compacta, de partículas de dimensão reduzida, identificável através da presença de cocólitos. Espessura de 90 a 160  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio da forma diidratada (gesso fino).

Camada relativamente heterogênea, com vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 250 a 320  $\mu\text{m}$ .

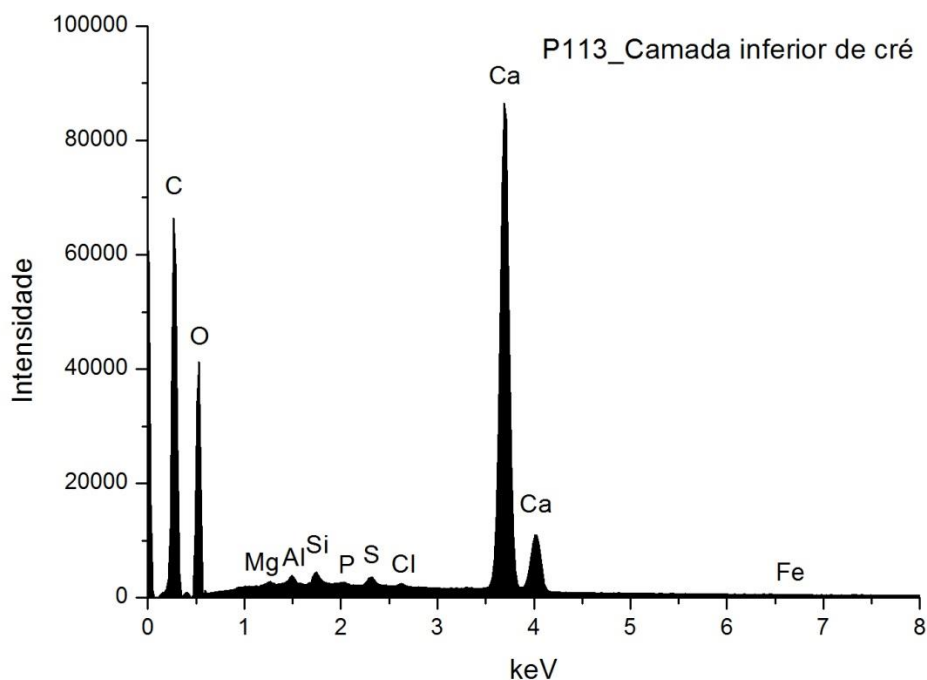
As partículas mais brilhantes dispersas na camada de sulfato de cálcio são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 5 a 15  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – camada de natureza orgânica não identificada na imagem de PLM.

# **P113\_EDS\_CAMADA INFERIOR DE CARBONATO DE CALCIO**



**Fig. A I. 401 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.**

	Ca	Si	Al	S	Mg	Fe	Cl	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	27,47	0,29	0,30	0,65	0,31	0,15	0,10	0,08	
<b>Wt norm 100%</b>	21,70	0,23	0,23	0,20	0,19	0,12	0,08	0,06	
<b>At norm 100%</b>	8,69	0,13	0,13	0,10	0,12	0,03	0,03	0,12	86,76

**Tabela A I. 160 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A concentração de Ca sugere que terá sido usado carbonato de cálcio para este primeiro estrato.

A presença de S poderá relacionar-se com uma contaminação da camada superior.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de minerais argilosos e fosfato de cálcio.



## P113\_EDS\_GESSO FINO

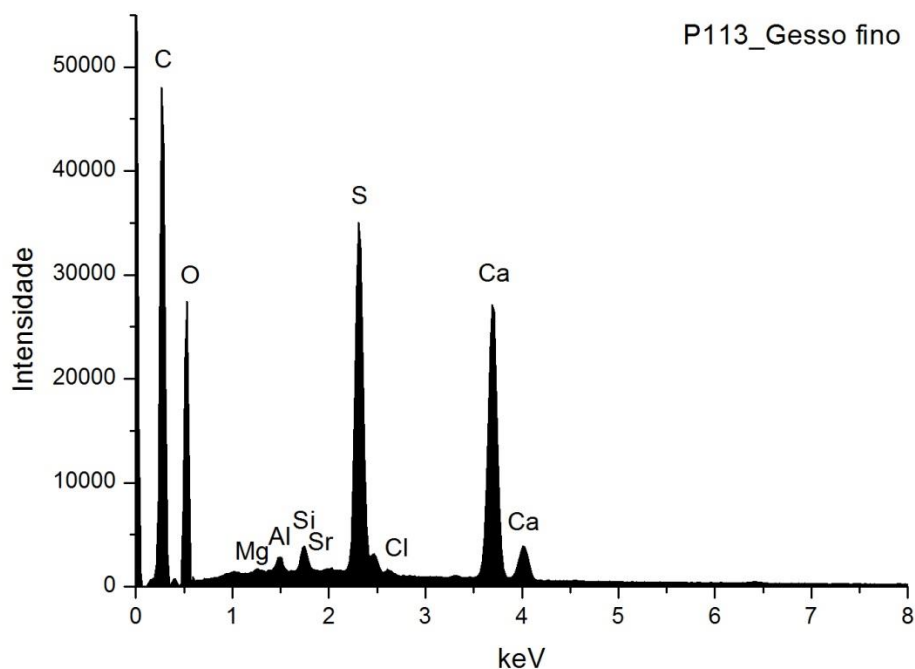


Fig. A I. 402 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	13,68	8,19	0,38	0,36	0,34	0,13	0,16	
<b>Wt norm 100%</b>	9,43	5,64	0,26	0,25	0,23	0,09	0,11	
<b>At norm 100%</b>	3,46	2,59	0,04	0,13	0,13	0,05	0,05	1,34

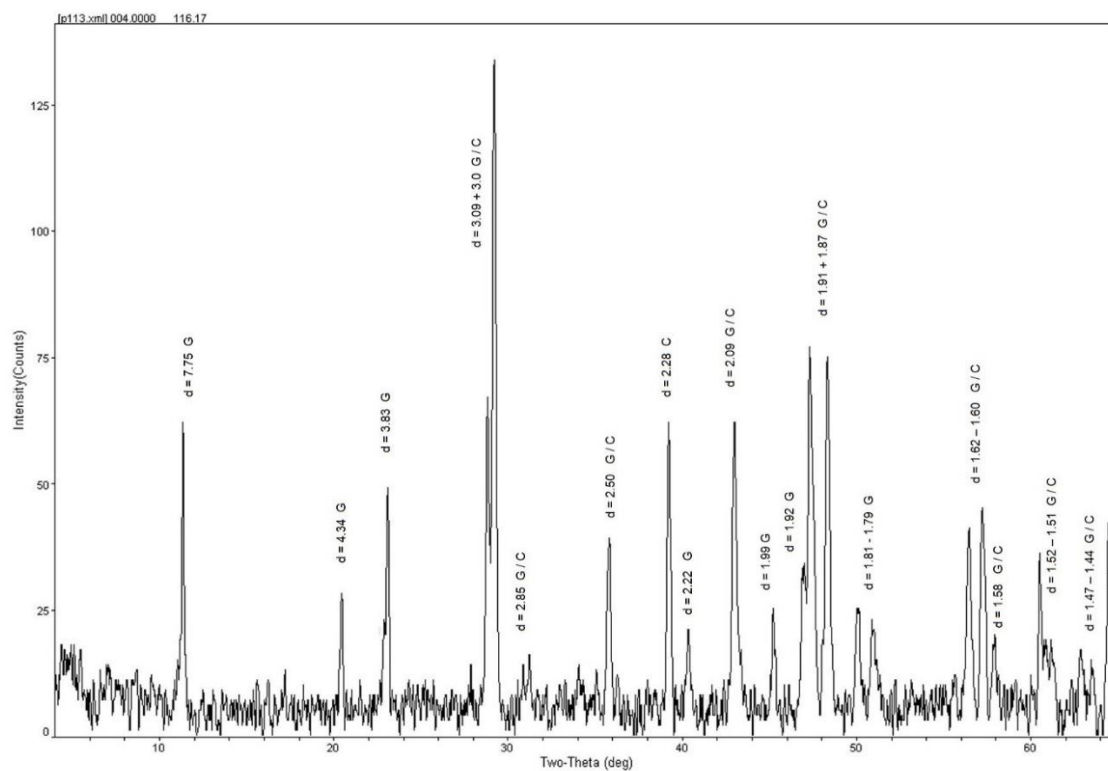
Tabela A I. 161 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca, além de estar presente na forma de sulfato, estará presente ainda na forma de carbonatos ou pode ter sofrido contaminação da camada inferior à base de carbonato de cálcio.

O Sr está presente na forma de sulfato, tal como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de minerais argilosos.

## P113\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 403 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G) e calcite (C), o que sugere que terá sido usado carbonato de cálcio para as camadas de base, em substituição do gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado) para as camadas mais superficiais. Não foi detetada anidrite.



## P113\_EDS\_BOLO

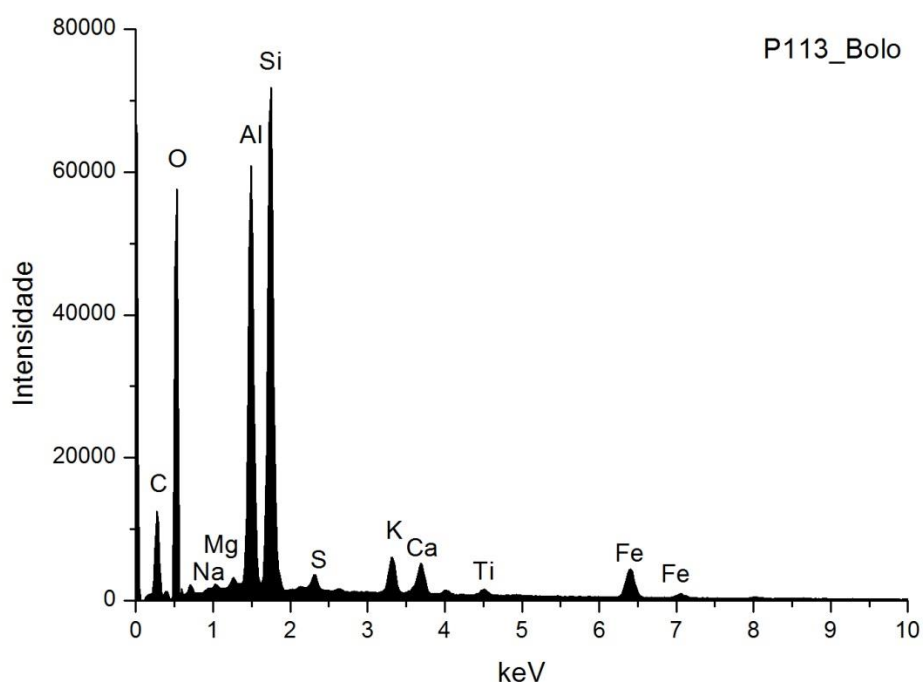


Fig. A I. 404 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	12,77	11,59	4,56	0,41	1,63	1,69	0,5	0,52	0,61	
<b>Wt norm 100%</b>	13,57	12,33	4,85	0,44	1,73	1,80	0,53	0,55	0,65	
<b>At norm 100%</b>	8,61	8,14	1,55	0,32	0,79	0,80	0,41	0,20	0,36	0,95

Tabela A I. 162 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo e poderá integrar ainda a estrutura de outros minerais como carbonatos.

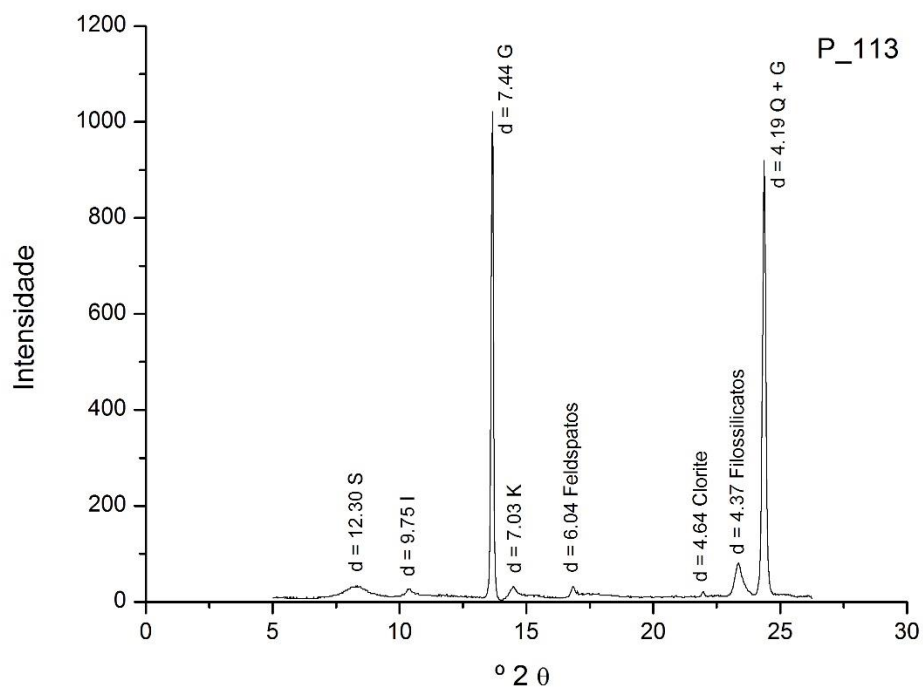


Fig. A I. 405 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE	CLORITE
	36	36	15	12

Tabela A I. 163 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I), esmectite (S) e clorite. Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P113\_EDS\_OURO

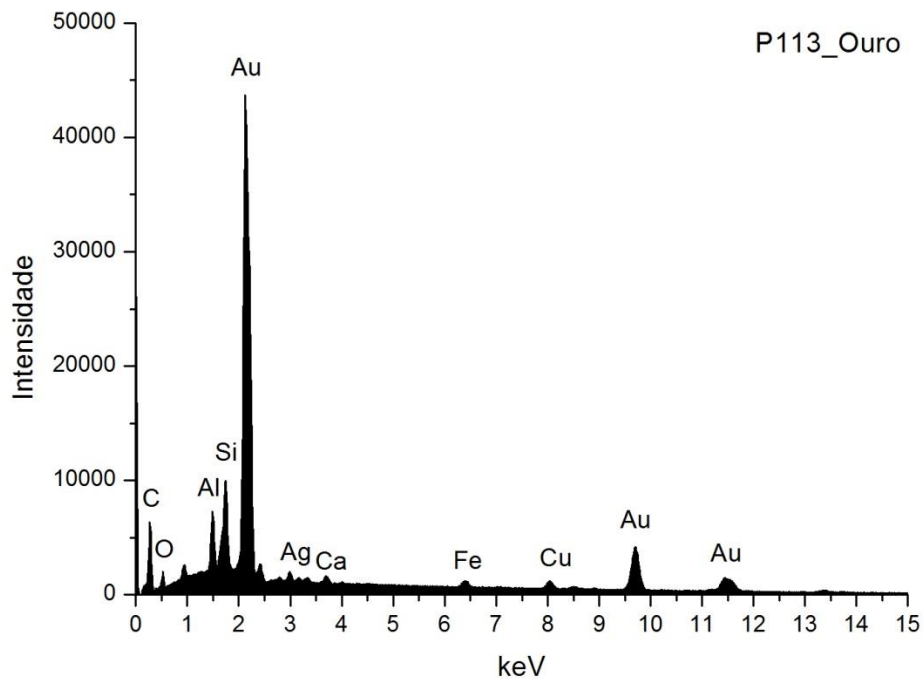


Fig. A I. 406 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

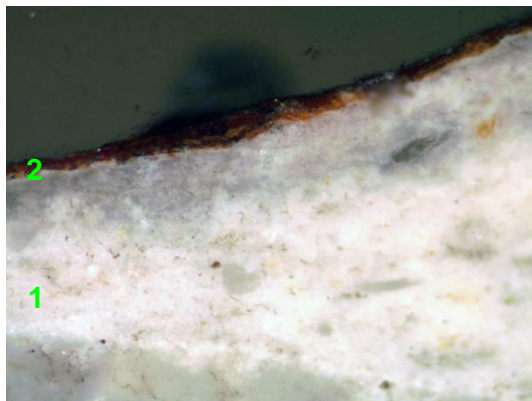
Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	89,0	8,6	2,4	21,36

Tabela A I. 164 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

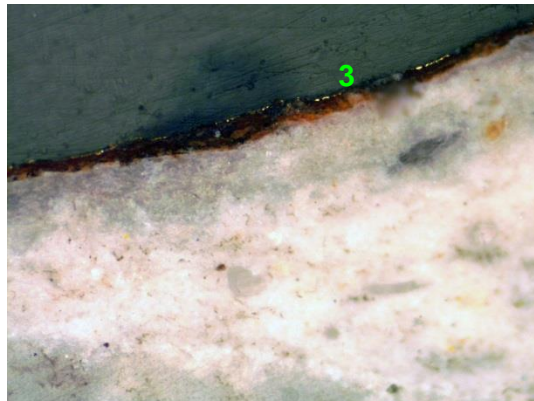
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## P115\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



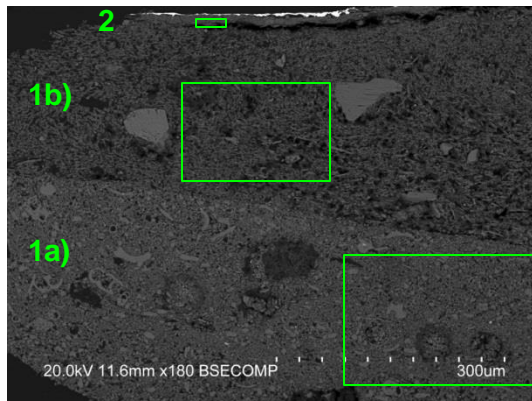
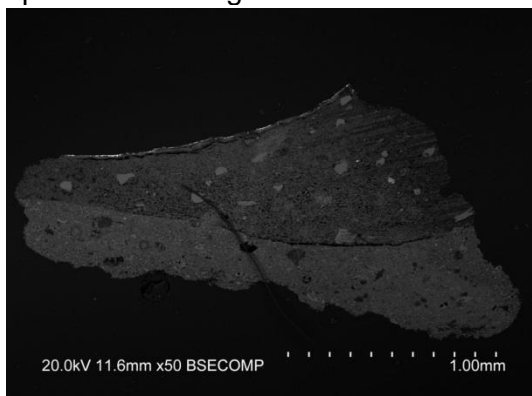
**Fig. A I. 407 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca.  
2 – Camada de bolo de constituída por partículas de cor laranja e pretas, de aparência heterogénea.



**Fig. A I. 408 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 409 e A I. 410 - SEM - BSE, ampliação de 50 x e 180 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre a camada inferior de preparação branca à base de carbonato de cálcio e a camada superior à base de sulfato de cálcio:

1a) – Camada de carbonato de cálcio compacta, de partículas de dimensão reduzida, identificável através da presença de cocólitos. Espessura de 175 a 500 µm.

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio da forma diidratada (gesso fino). Camada relativamente heterogénea, com vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 200 a 700 µm.

As partículas mais brilhantes dispersas na camada de sulfato de cálcio são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea. Espessura de 5 a 10 µm.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P115\_EDS\_CARBONATO DE CÁLCIO

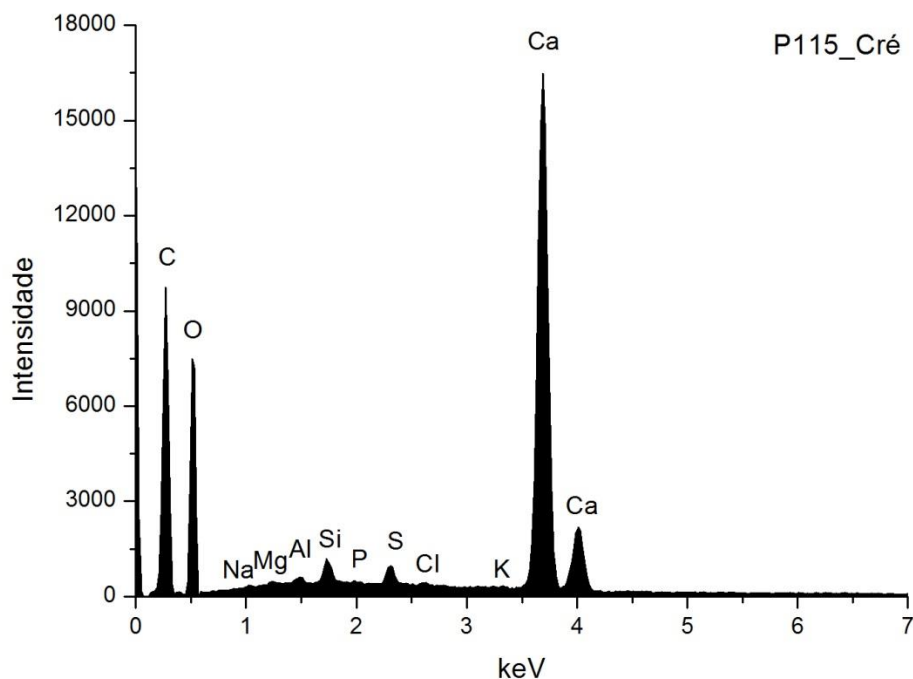


Fig. A I. 411 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	F	Si	S	Na	Mg	Al	Cl	P	K	At norm 100%
<b>Wt %</b>	30,74	1,68	0,70	0,65	0,35	0,31	0,30	0,17	0,13	0,11	
<b>Wt norm 100%</b>	25,39	1,39	0,58	0,54	0,29	0,25	0,25	0,14	0,11	0,09	
<b>At norm 100%</b>	10,90	1,25	0,35	0,29	0,22	0,18	0,16	0,07	0,06	0,04	37,79

Tabela A I. 165 - Tabela com os resultados da quantificação.

A concentração de Ca sugere que terá sido usado carbonato de cálcio para a primeira camada de preparação.

A deteção de S sugere que o Ca poderá estar presente também na forma de sulfato, embora em baixa concentração.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## P115\_EDS\_GESSO FINO

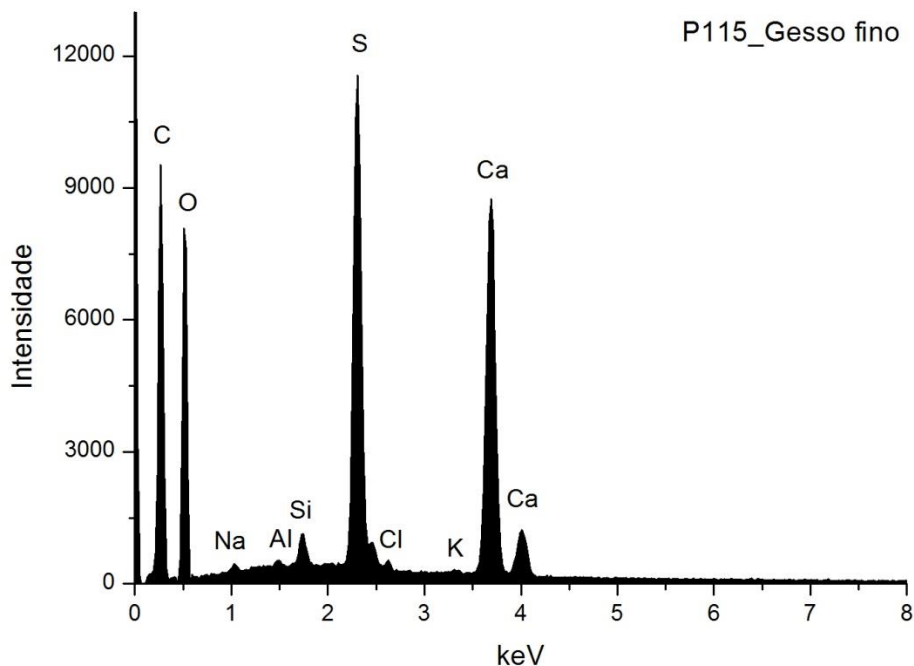


Fig. A I. 412 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Cl	Na	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,23	10,78	0,62	0,14	0,24	0,40	0,21	
<b>Wt norm 100%</b>	13,31	8,33	0,48	0,10	0,19	0,31	0,17	
<b>At norm 100%</b>	5,31	4,16	0,27	0,06	0,08	0,21	0,07	1,28

Tabela A I. 166 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca, além de estar presente na forma de sulfato, estará presente ainda na forma de carbonato.

O Sr está presente na forma de sulfato, tal como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

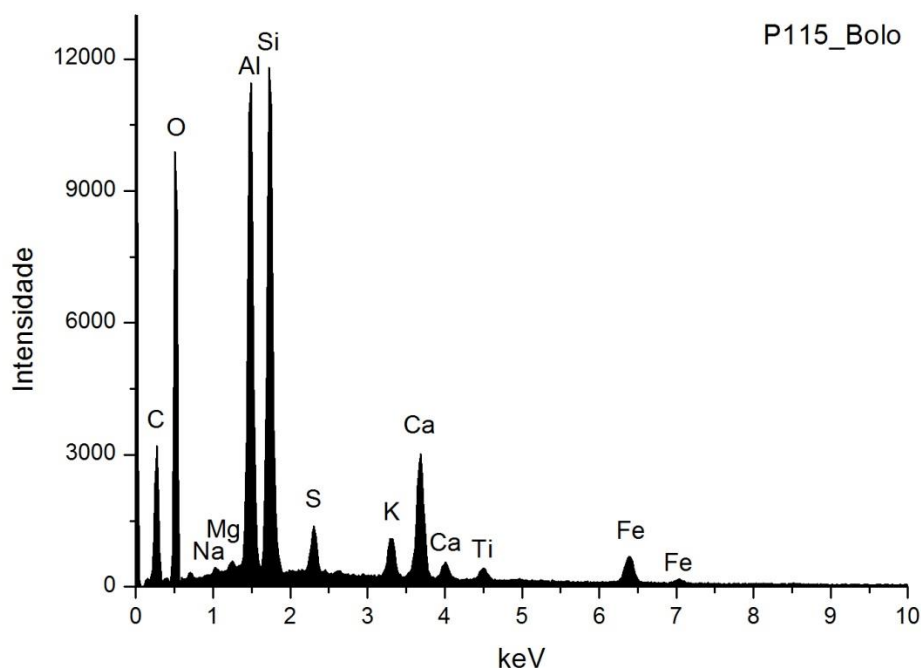


Fig. A I. 413 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

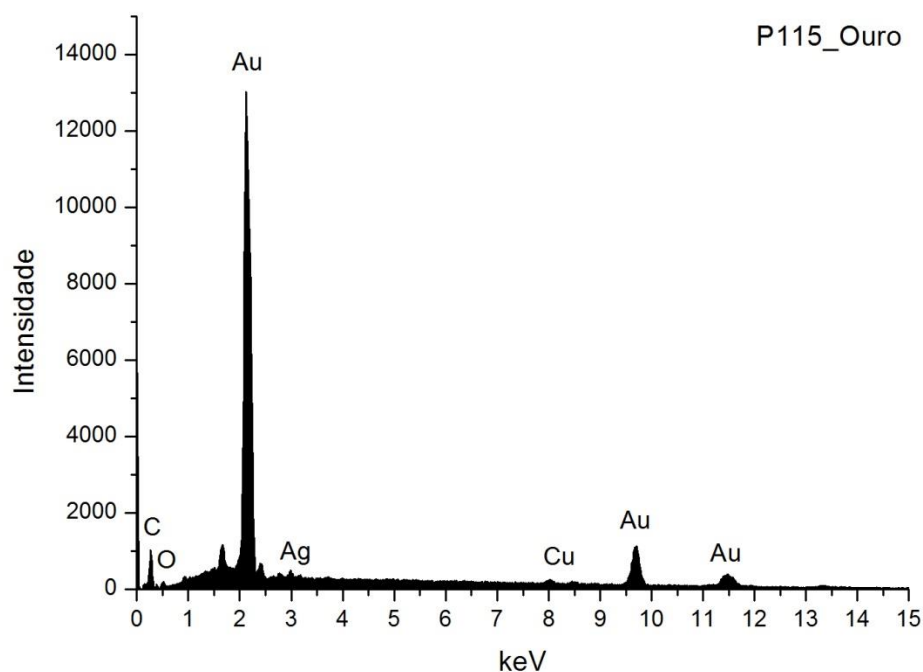
	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	9,9	10,78	3,69	0,29	1,44	5,35	0,25	0,76	1,2	
<b>Wt norm 100%</b>	11,29	12,30	4,21	0,33	1,64	6,11	0,28	0,86	1,37	
<b>At norm 100%</b>	7,36	8,34	1,38	0,25	0,77	2,79	0,23	0,33	0,78	1,13

Tabela A I. 167 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase.

O Ca estará associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo mas a concentração de Ca superior à de S sugere que o Ca integra ainda a estrutura de outros minerais como carbonatos.

## P115\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 414 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	94,2	3,9	1,8	22,62

**Tabela A I. 168 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.



## SAO TOMÉ DE COVELAS (BAIAO)

### IGREJA MATRIZ DE DE SÃO SÃO TOMÉ DE COVELAS RETÁBULO LATERAL DAS SANTAS MÃES

#### PRIMEIRA METADE DO SÉCULO XVIII



Fig. A I. 415

Retábulo em talha dourada e policromada, em estilo barroco nacional.

Tem planta reta, de um só corpo e três tramos definidos por quatro colunas torsas com capitel coríntio, decoradas por pâmpanos, aves e meninos. As colunas prologam-se até ao ático em quatro arquivoltas concêntricas, duas delas torsas, seccionadas por três aduelas salientes, ornadas por acantos e atlantes.

O tramo central, com nicho de volta perfeita e moldura de acantos, é consagrado à imagem das Santas Mães, assente sobre mísula bulbosa e decorada com acantos.

Os tramos laterais apresentam painel em relevo com enrolamentos vegetalistas, *putti* e aves.

As limitações dos entalhadores ou escultores ditos periféricos, não se prendem diretamente com o entendimento conceptual da estrutura e dos elementos a reproduzir, mas antes com a dificuldade em harmonizar uma composição movimentada, com soluções plásticas complexas. Neste caso, algumas dessas limitações estão patentes na falta de equilíbrio e proporção entre o corpo e o ático e na fraca plasticidades dos elementos decorativos (pilastras e voltas concêntricas de acantos) que deixam transparecer a falta de capacidade de superar modelos antigos, mais estáticos.

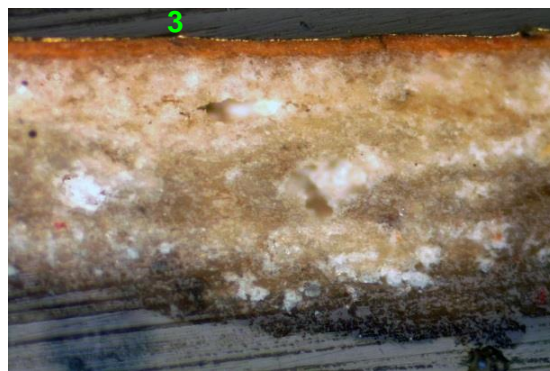
## P82\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 416 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

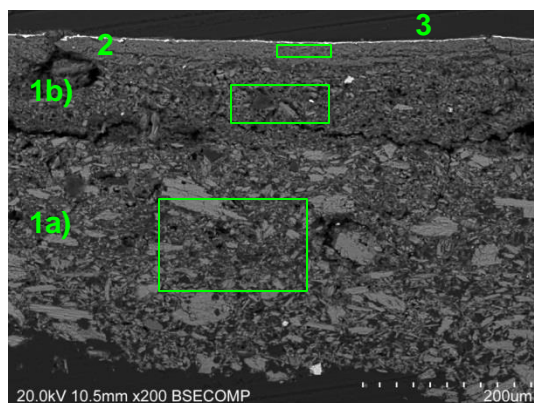
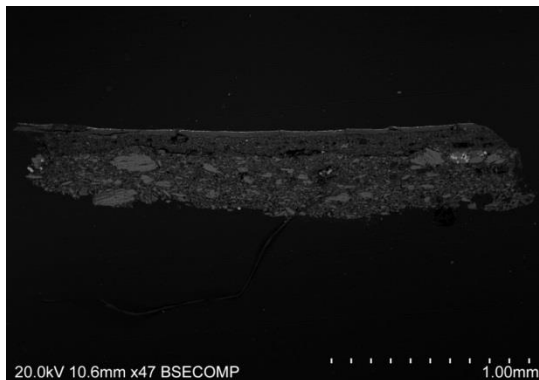
1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com áreas e partículas acastanhadas.

2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 417 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 418 e A I. 419 - SEM - BSE, ampliação de 47 x e 200 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino e a existência de uma linha de fratura correspondente a essa divisão, provavelmente resultante da degradação da estrutura da preparação provocada pelas variações de humidade:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 230 a 290  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de gesso sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 90 a 110  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 20 a 30  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P82\_EDS\_GESSO GROSSO

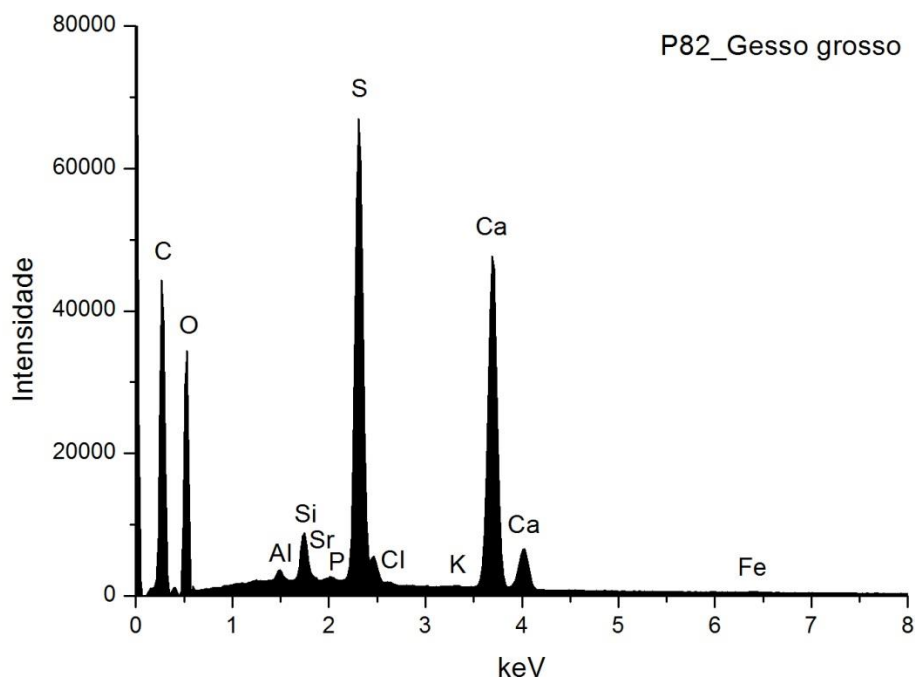


Fig. A I. 420 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	P	Fe	Cl	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,71	12,15	0,22	0,91	0,30	0,17	0,18	0,11	0,15	
<b>Wt norm 100%</b>	13,28	9,11	0,17	0,69	0,23	0,13	0,13	0,08	0,11	
<b>At norm 100%</b>	5,23	4,48	0,03	0,38	0,13	0,07	0,04	0,04	0,05	1,17

Tabela A I. 169 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## P82\_ EDS\_GESSO FINO

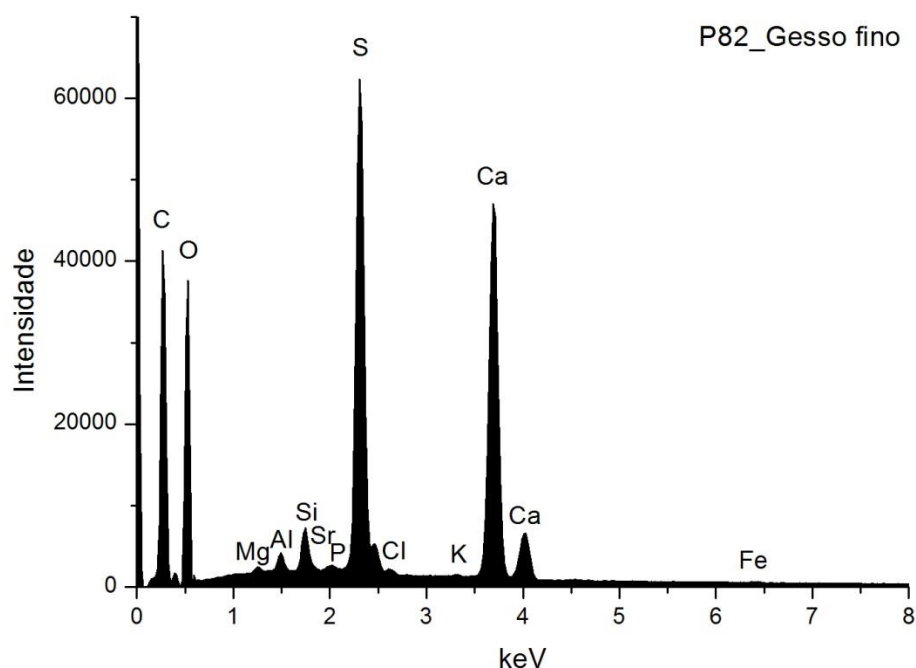


Fig. A I. 421 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	K	At norm 100% Ca/S
Wt %	16,38	11,10	0,10	0,65	0,33	0,12	0,17	0,11	0,14	0,11	
Wt norm 100%	12,51	8,48	0,07	0,50	0,25	0,09	0,13	0,08	0,11	0,08	
At norm 100%	4,92	4,16	0,01	0,28	0,15	0,06	0,07	0,02	0,05	0,03	1,18

Tabela A I. 170 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## P82\_ EDS\_BOLO

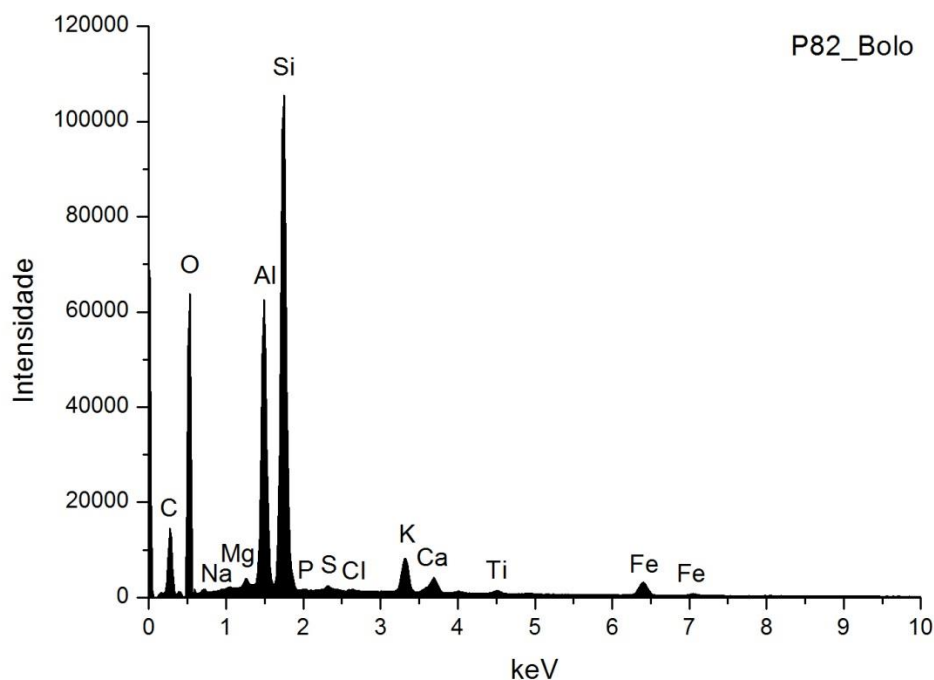


Fig. A I. 422 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

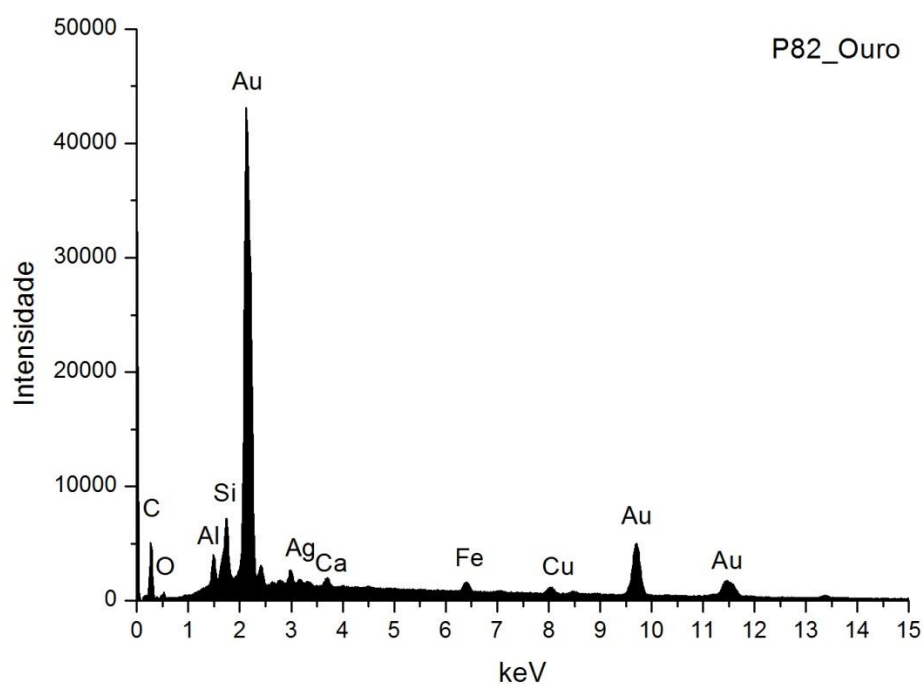
Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Si/Al
Wt %	16,19	10,37	2,66	0,49	2,11	1,10	0,31	0,37	0,18	
Wt norm 100%	16,86	10,80	2,77	0,51	2,20	1,15	0,33	0,39	0,19	
At norm 100%	10,48	6,99	0,87	0,36	0,98	0,50	0,25	0,14	0,10	0,67

Tabela A I. 171- Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase.

O Ca estará associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado e ainda à estrutura de outros minerais como carbonatos.

## P82\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 423 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	91,6	5,9	2,5	21,99

**Tabela A I. 172- Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.



## P83\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 424 - PLM - imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

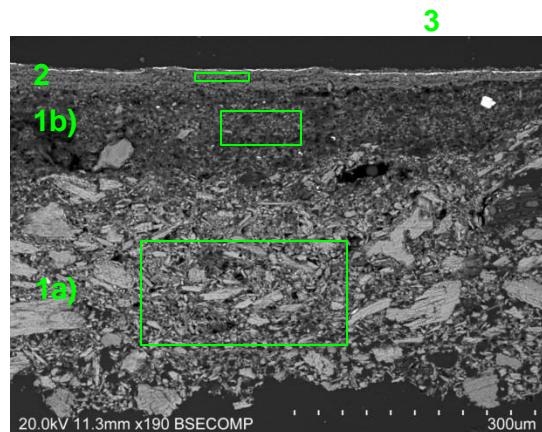
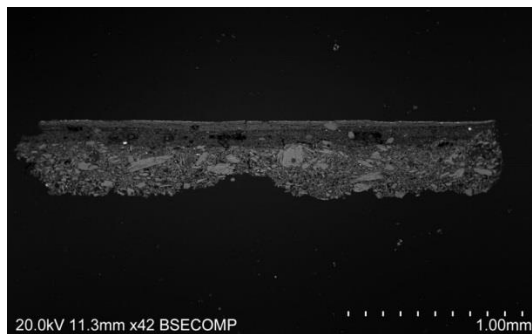
1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea, com algumas partículas acastanhadas.

2 – Camada de bolo de cor laranja acastanhada.



**Fig. A I. 425 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 426 e A I. 427 - SEM - BSE, ampliação de 42 x e 190 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 250 a 320  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 45 a 125  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem, no entanto, aparência heterogênea, com algumas partículas de maior dimensão com diferente orientação. Espessura de 15 a 35  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P83\_EDS\_GESSO GROSSO

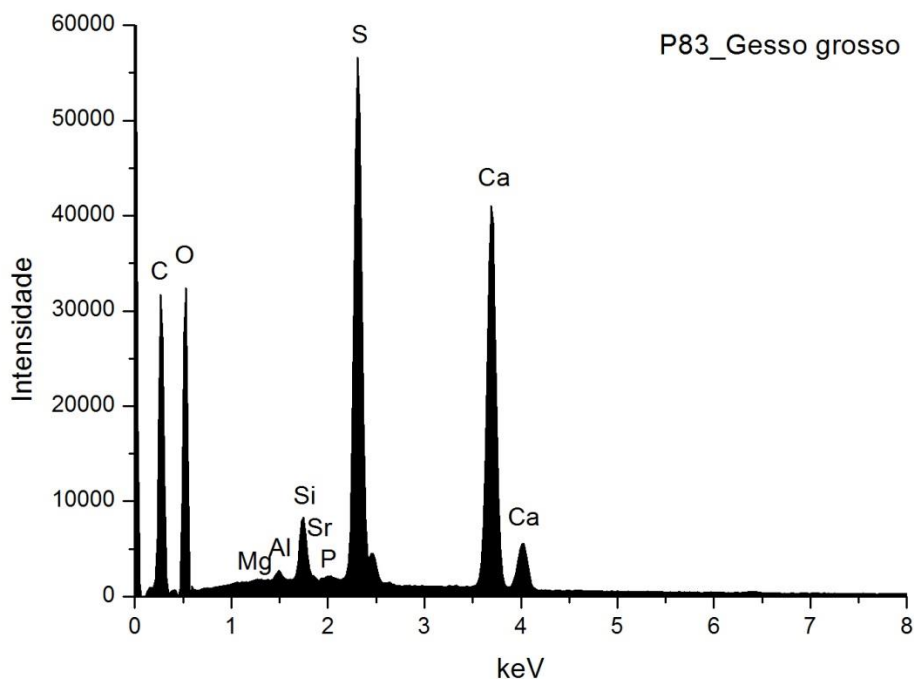


Fig. A I. 428 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	18,68	12,50	0,23	1,11	0,23	0,16	0,20	
<b>Wt norm 100%</b>	13,35	8,93	0,17	0,80	0,16	0,12	0,14	
<b>At norm 100%</b>	5,28	4,42	0,03	0,45	0,10	0,08	0,07	1,20

Tabela A I. 173 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.



## P83\_EDS\_GESSO FINO

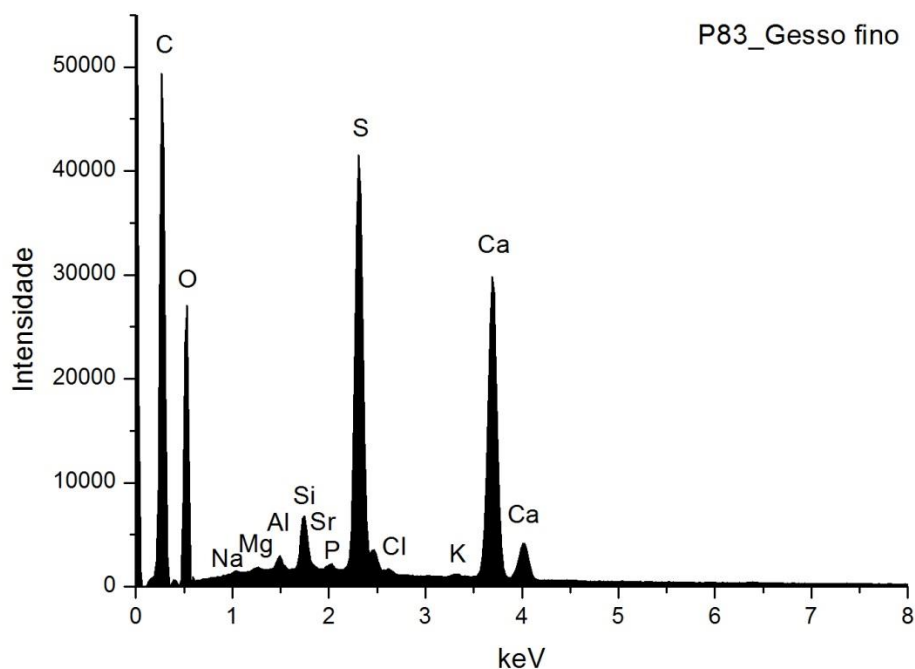


Fig. A I. 429 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Cl	Na	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	13,38	9,54	0,28	0,91	0,34	0,20	0,21	13,38	9,54	0,28	
<b>Wt norm 100%</b>	9,57	6,82	0,20	0,65	0,24	0,14	0,15	0,13	0,22	0,10	
<b>At norm 100%</b>	3,57	3,18	0,03	0,34	0,13	0,09	0,07	0,06	0,14	0,04	1,12

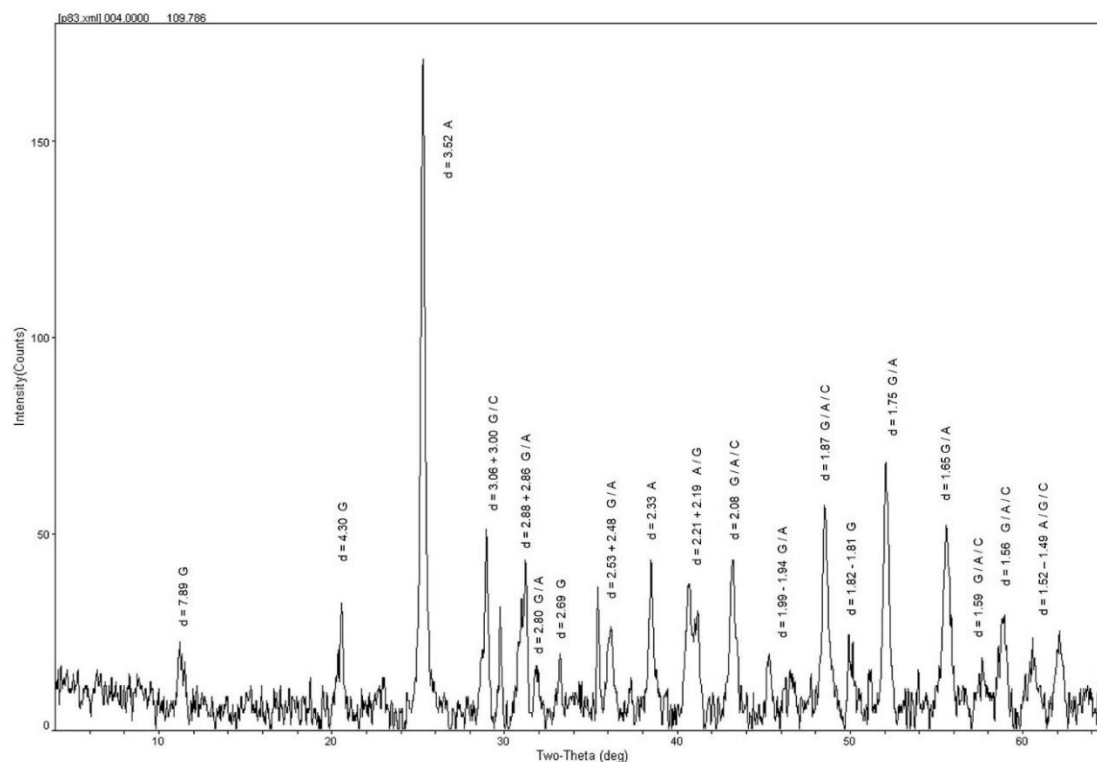
Tabela A I. 174 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

### 83\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 430 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

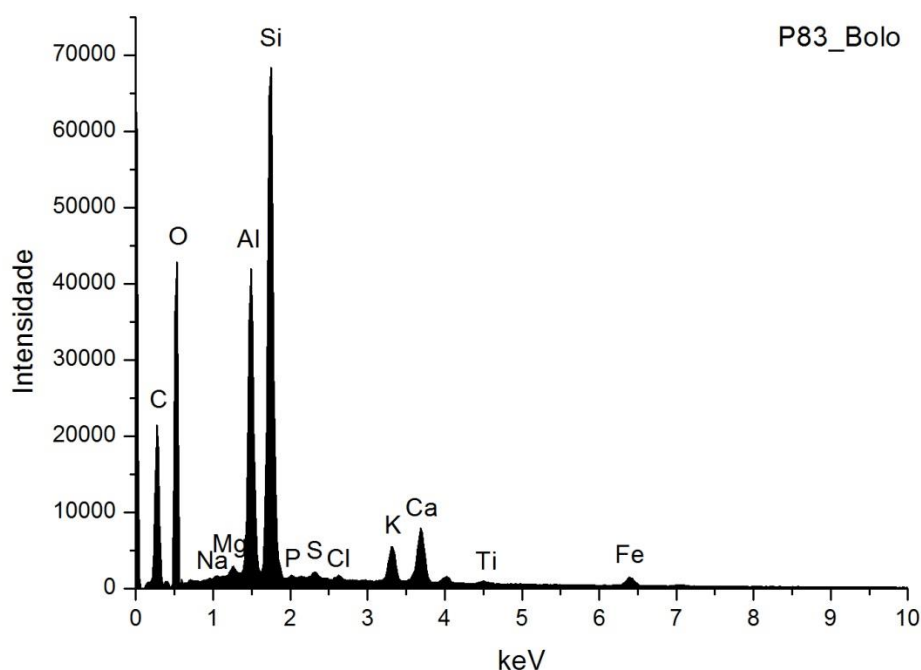


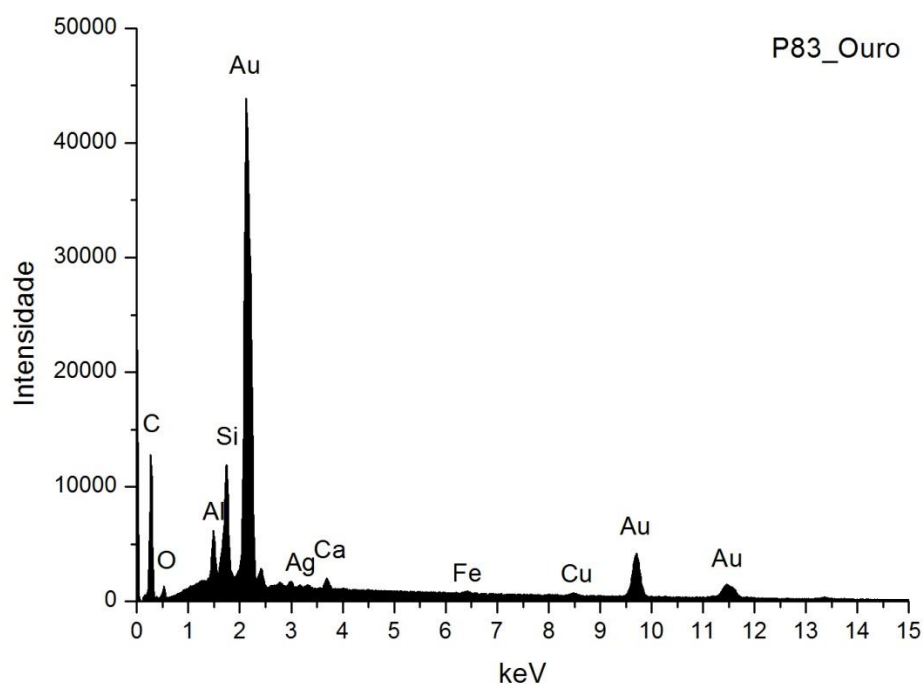
Fig. A I. 431 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	12,16	8,30	1,37	0,40	1,60	3,03	0,23	0,23	0,23	
<b>Wt norm 100%</b>	11,98	8,18	1,35	0,39	1,57	2,98	0,23	0,23	0,23	
<b>At norm 100%</b>	6,91	4,91	0,39	0,26	0,65	1,21	0,16	0,08	0,12	0,71

Tabela A I. 175 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo e ainda à estrutura de outros minerais como carbonatos.

## P83\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 432 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	92,4	7,0	0,6	22,18

**Tabela A I. 176 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## SOALHAES

### IGREJA DE SÃO MARTINHO PAINEIS DAS PAREDES DA NAVE

1733 (datados)

(Rodrigues 2001, 69)

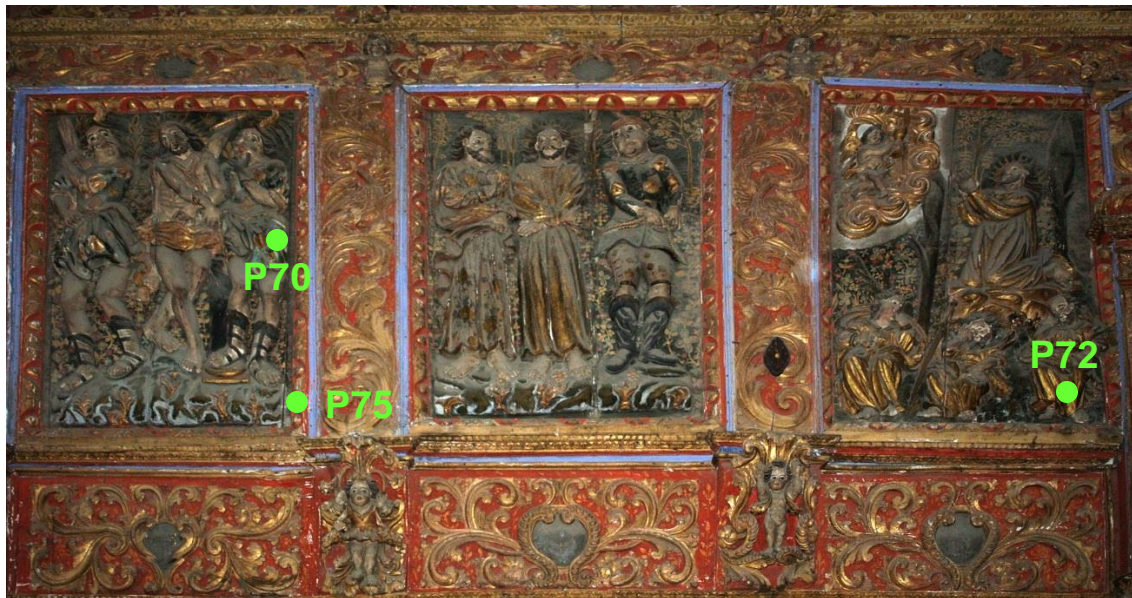


Fig. A I. 433

Painéis em baixo relevo, em talha dourada e policromada ao estilo barroco nacional, aplicados na metade superior das paredes da nave da igreja de S. Martinho de Soalhães (Marco de Canaveses), sobre painéis de azulejo que revestem a metade inferior das mesmas paredes.

Os painéis de madeira integram seis cenas da Paixão de Cristo, organizadas em dois conjuntos de três cenas cada, colocados em paredes opostas. Existe ainda um painel dedicado à Virgem e dois que representam o orago da igreja, S. Martinho.

Nesta imagem, e da direita para a esquerda, estão representados os seguintes Passos da Paixão de Cristo, localizados na parede do Evangelho: Oração no Horto, Prisão de Jesus, Flagelação.

Os painéis são separados por falsas pilastras de acantos, rosetões, meninos e aves, assentes sobre mísulas com decoração idêntica e três apainelados retangulares de acantos com cartela ao centro. De técnica de entalhe e de policromia idênticas, as cenas representadas surgem em primeiro plano sobre fundo escuro a imitar pintura acharoadada (negro e dourado). As molduras são constituídas por perfil de ovos e dardos, separados por tabelas de acantos.

Os elementos entalhados apresentam algumas imperfeições formais e estéticas, nomeadamente na ausência de movimento corporal, de proporção no tratamento atómico dos personagens, de expressividade e ainda no enquadramento da cena representada que leva as personagens a ocuparem a totalidade do painel.

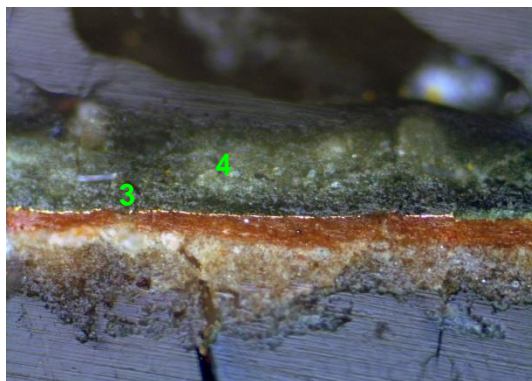
## P70\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 434 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea e com áreas acastanhadas.

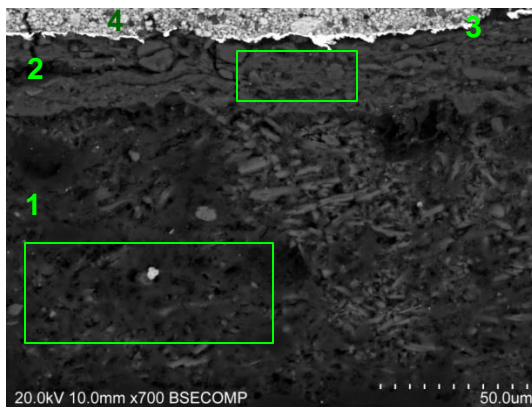
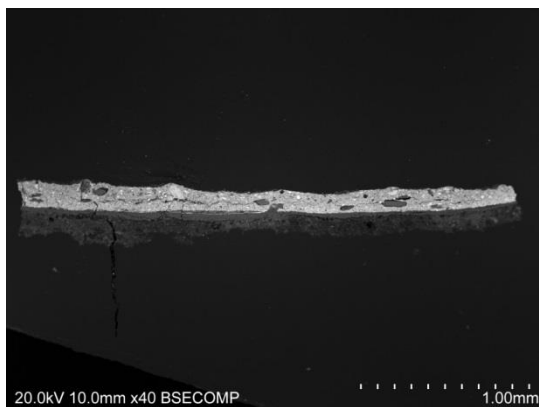
2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada.



**Fig. A I. 435 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – Camada de tinta verde aplicada sobre o ouro.



**Figs. A I. 436 e A I. 437 - SEM - BSE, ampliações de 40 x e 700 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas a forma diidratada (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 90 a 115  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 15 a 35  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – Camada de tinta verde aplicada sobre o ouro.



## P70\_EDS\_ PREPARAÇÃO BRANCA

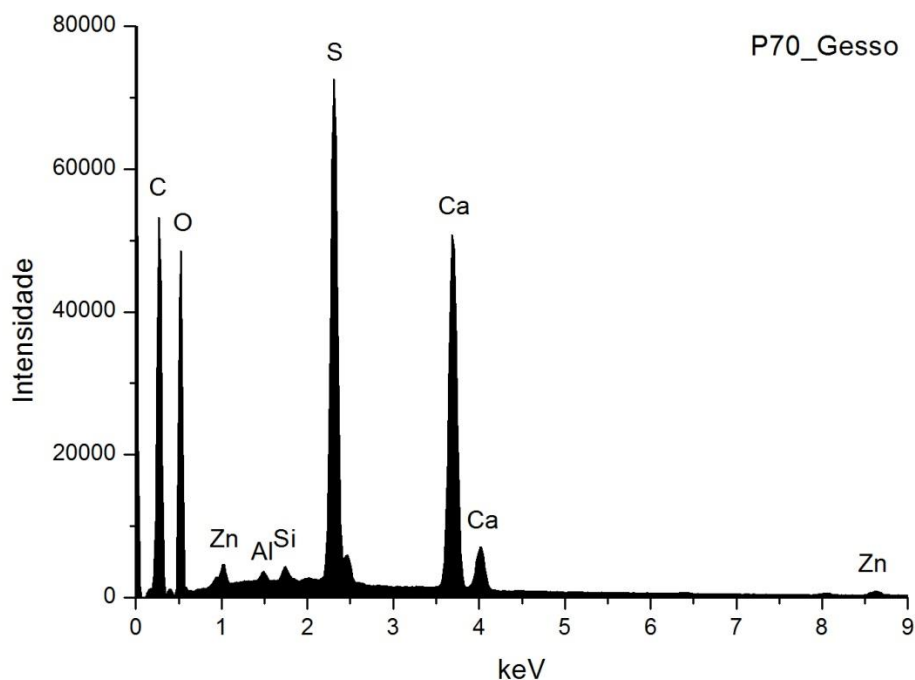


Fig. A I. 438 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	15,58	11,45	0,32	0,24	
Wt norm 100%	11,13	8,18	0,23	0,17	
At norm 100%	4,30	3,95	0,13	0,10	1,09

Tabela A I. 177 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## P70\_ EDS\_BOLO

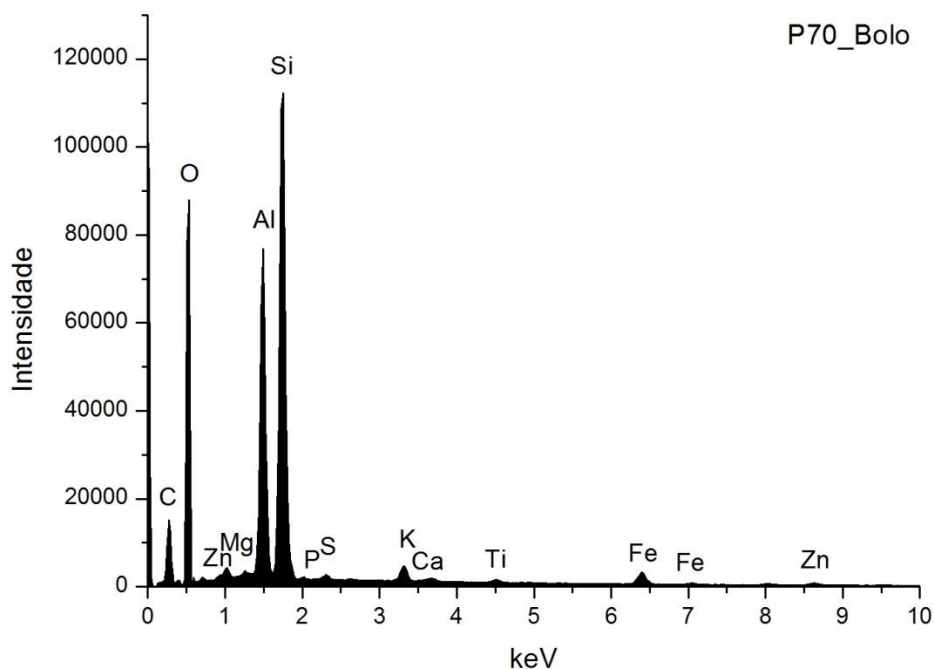


Fig. A I. 439 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	P	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	16,91	12,07	2,27	0,38	0,96	0,22	0,41	0,19	0,06	
<b>Wt norm 100%</b>	17,09	12,19	2,29	0,38	0,98	0,22	0,42	0,19	0,06	
<b>At norm 100%</b>	10,75	7,98	0,73	0,28	0,44	0,10	0,15	0,10	0,04	0,74

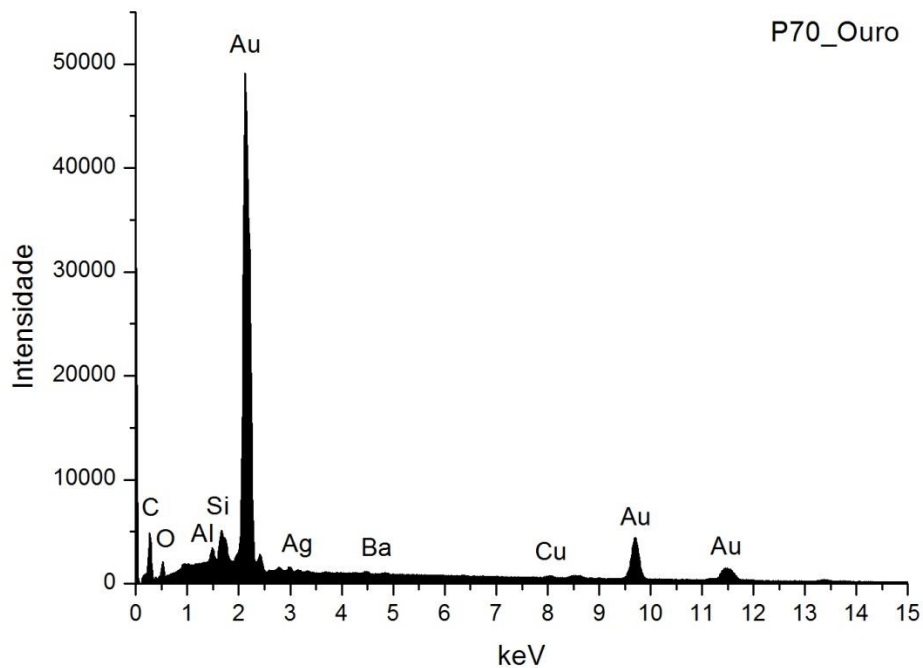
Tabela A I. 178 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.



## P70\_ EDS\_OURO



**Fig. A I. 440 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	96,9	1,8	1,3	23,25

**Tabela A I. 179 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

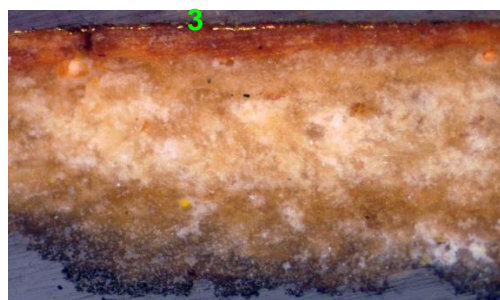
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## P72\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



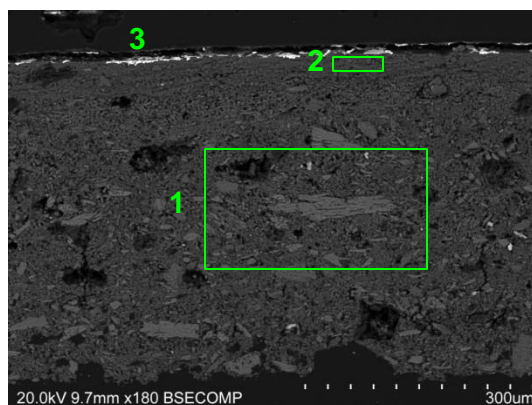
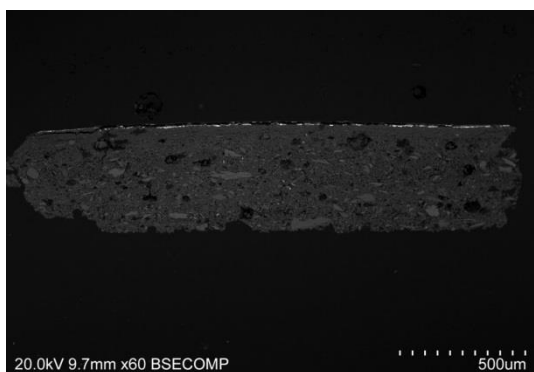
**Fig. A I. 441 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea e algumas áreas acastanhadas
- 2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 442 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 443 e A I. 444 - SEM - BSE, ampliações de 60 x e 180 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usada uma mistura da forma anidra (gesso grosso) e da forma diidratada (gesso fino). Camada heterogênea, com vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 375 a 390  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 30 a 45  $\mu\text{m}$ .

- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P72\_ EDS\_ PREPARAÇÃO BRANCA

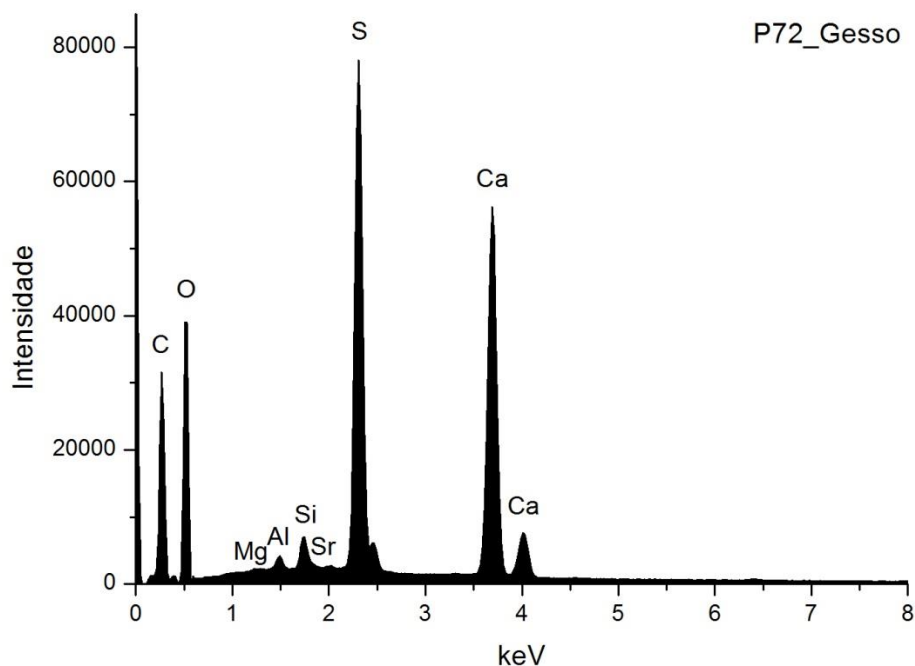


Fig. A I. 445 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	20,36	13,40	0,60	0,57	0,33	0,10	
<b>Wt norm 100%</b>	15,37	10,12	0,45	0,43	0,25	0,08	
<b>At norm 100%</b>	6,30	5,19	0,08	0,25	0,15	0,05	1,22

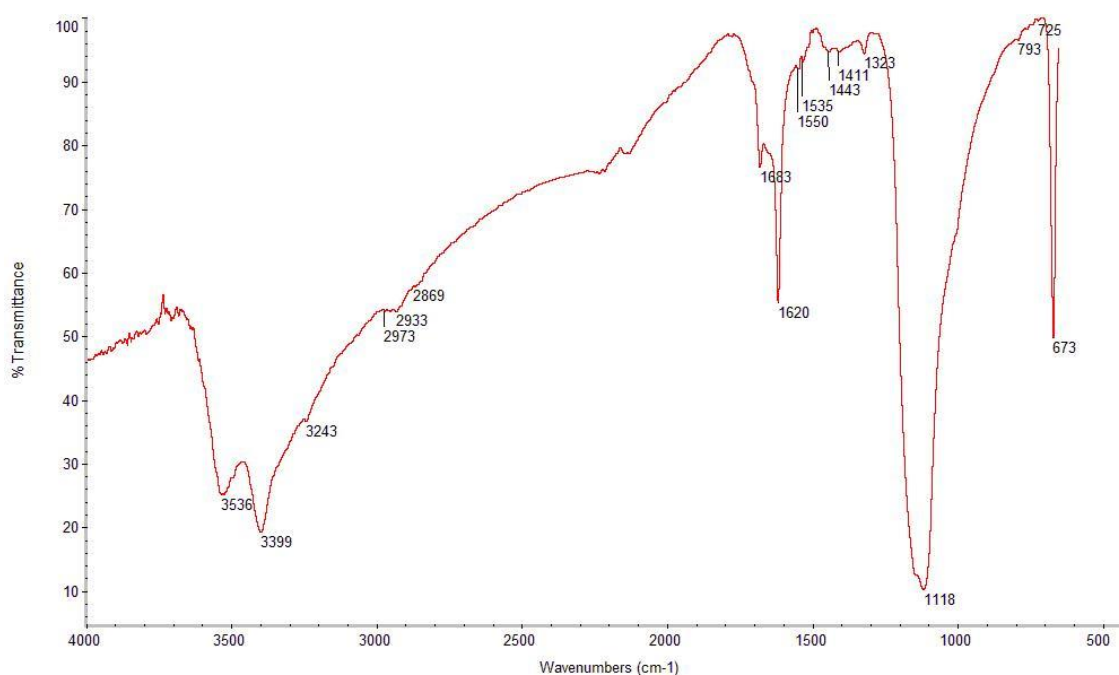
Tabela A I. 180 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## P72\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 446 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

Sulfato de cálcio:

3536, 3399, 3243  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1620  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

1118  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

673  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

Cola animal:

2933  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1550, 1535  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

1443  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H

Oxalatos:

1323  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$

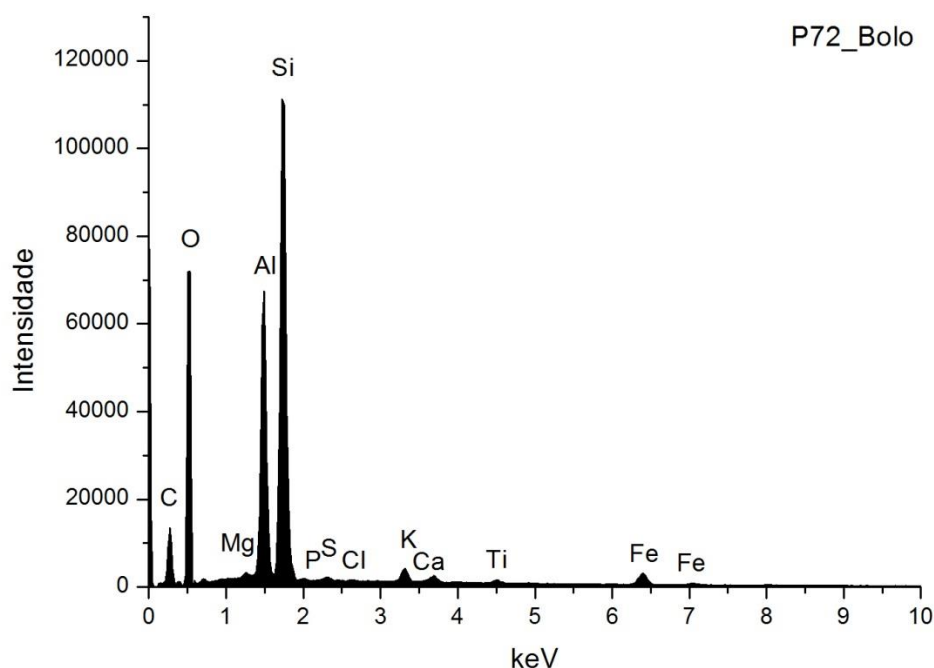


Fig. A I. 447 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

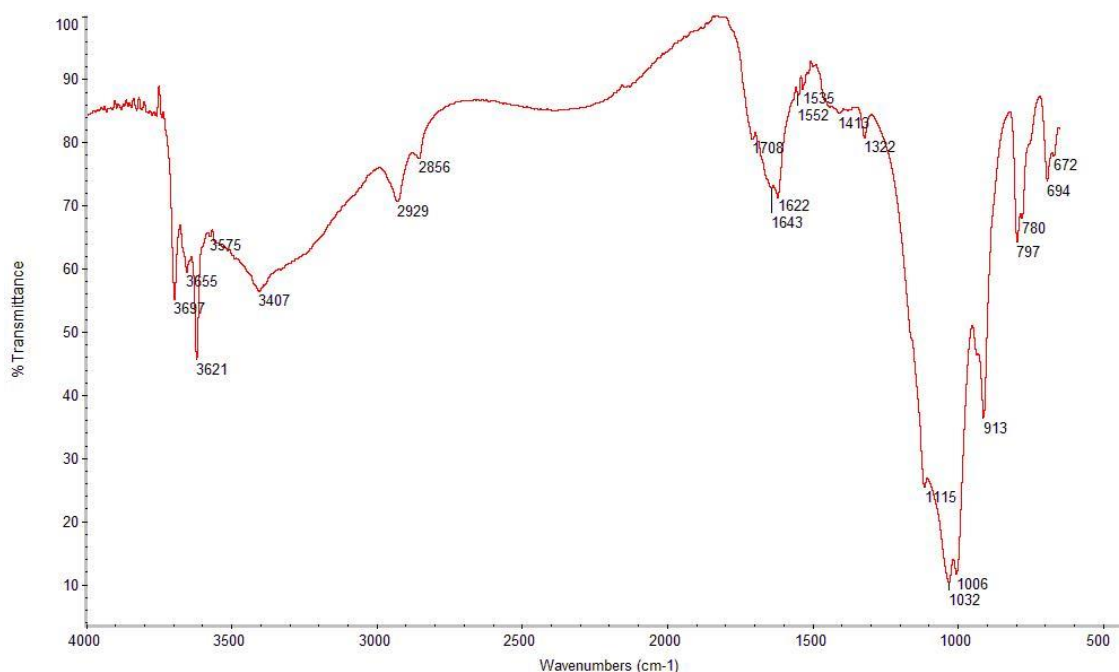
	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	17,61	11,04	2,43	0,33	0,88	0,49	0,39	0,12	0,01	
<b>Wt norm 100%</b>	19,24	12,07	2,66	0,36	0,96	0,54	0,43	0,13	0,01	
<b>At norm 100%</b>	12,21	7,97	0,85	0,26	0,44	0,24	0,16	0,07	0,01	0,65

Tabela A I. 181 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## P72\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 448 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3697, 3655, 3621  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1115, 1032  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si

1006  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

913  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH

Cola animal:

2929  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1643  $\text{cm}^{-1}$  – amida I

1552  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

Óleo:

2929, 2856  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$

1708  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C=O

Sulfato de cálcio:

3407  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1622  $\text{cm}^{-1}$  – deformações O-H

672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

Oxalatos:

1322  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$

Comentários:

Os vestígios de óleo estarão relacionados com intervenções posteriores à execução original.

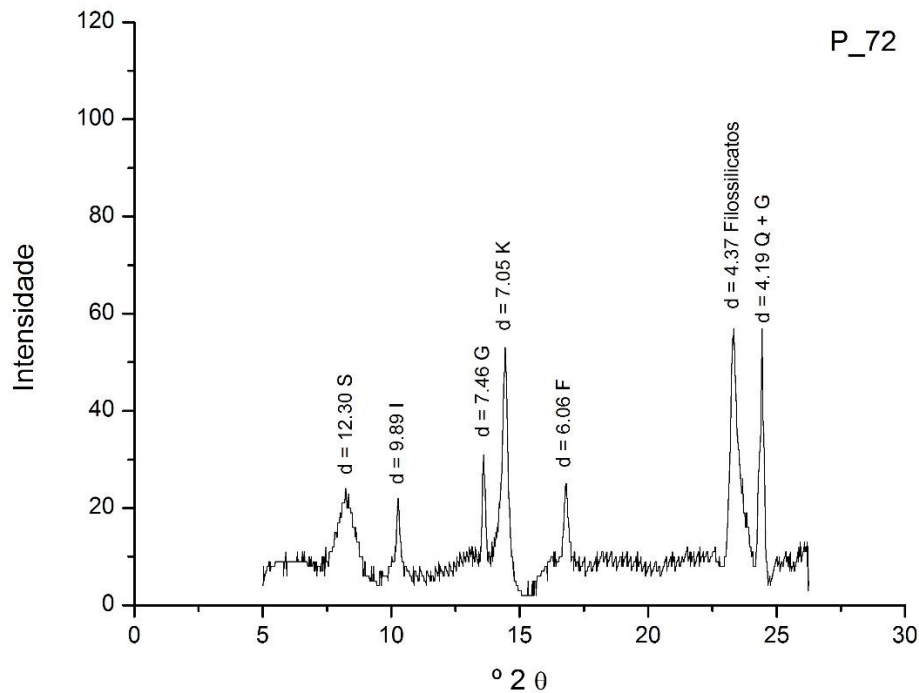


Fig. A I. 449 - Difratoograma da camada de bolo.

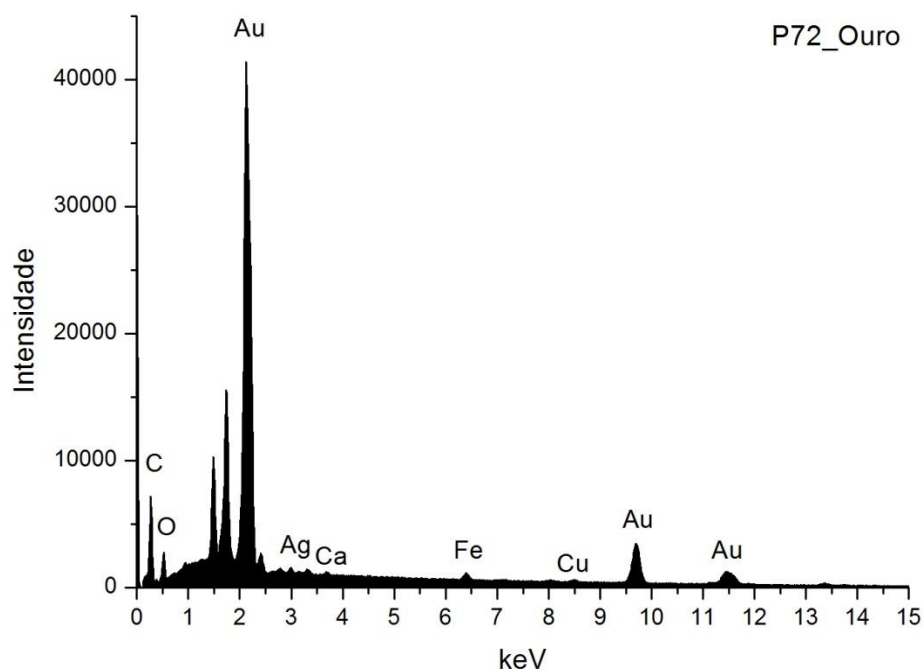
Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	64	22	13

Tabela A I. 182 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P72\_ EDS\_OURO



**Fig. A I. 450 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	95,2	3,9	1,0	22,84

**Tabela A I. 183 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.



## P75\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO

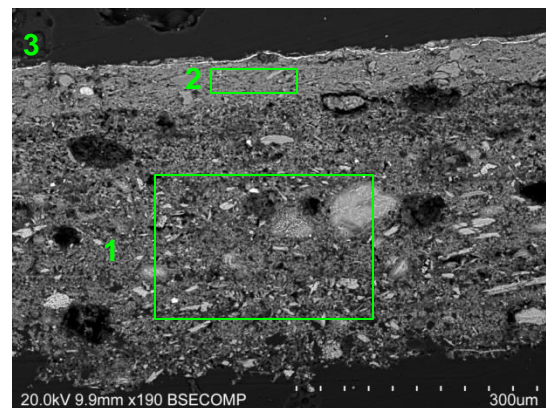
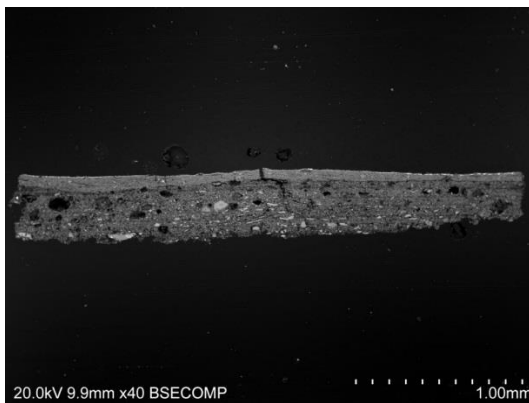


**Fig. A I. 451 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea.

2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada, com algumas partículas brancas.

3 – Folha de ouro.



**Figs. A I. 452 e A I. 453 - SEM - BSE, ampliações de 40 x e 190 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usada uma mistura da forma diidratada (gesso fino) e da forma anidra (gesso grosso). Camada heterogênea, com vazios e partículas de maior dimensão. Espessura de 290 a 375  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem, no entanto, aparência heterogênea, com algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 50 a 65  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha de ouro.

## P75\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

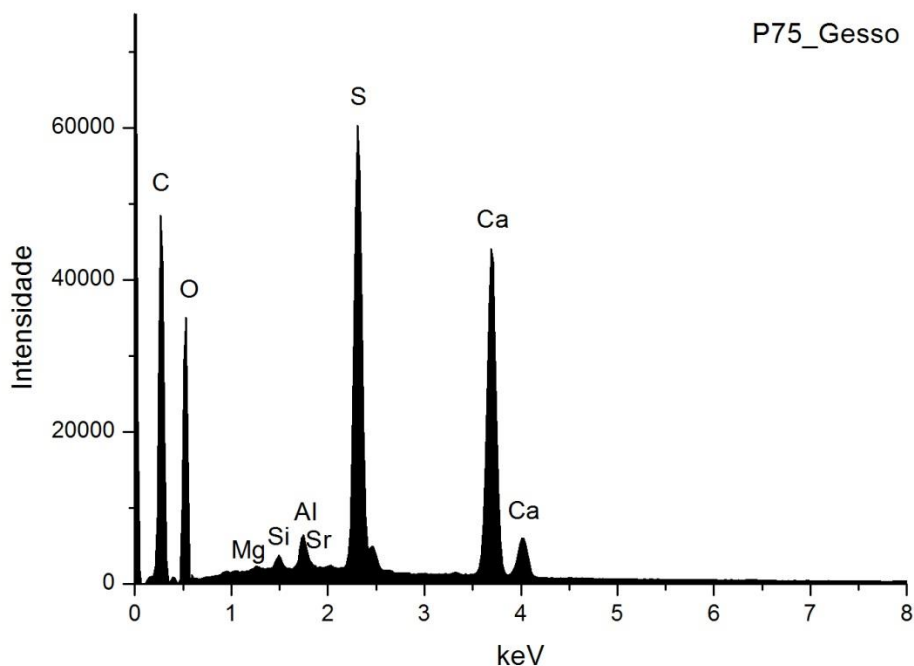


Fig. A I. 454 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,09	10,70	0,53	0,51	0,27	0,11	
<b>Wt norm 100%</b>	11,67	7,76	0,38	0,37	0,20	0,08	
<b>At norm 100%</b>	4,45	3,70	0,07	0,20	0,11	0,05	1,20

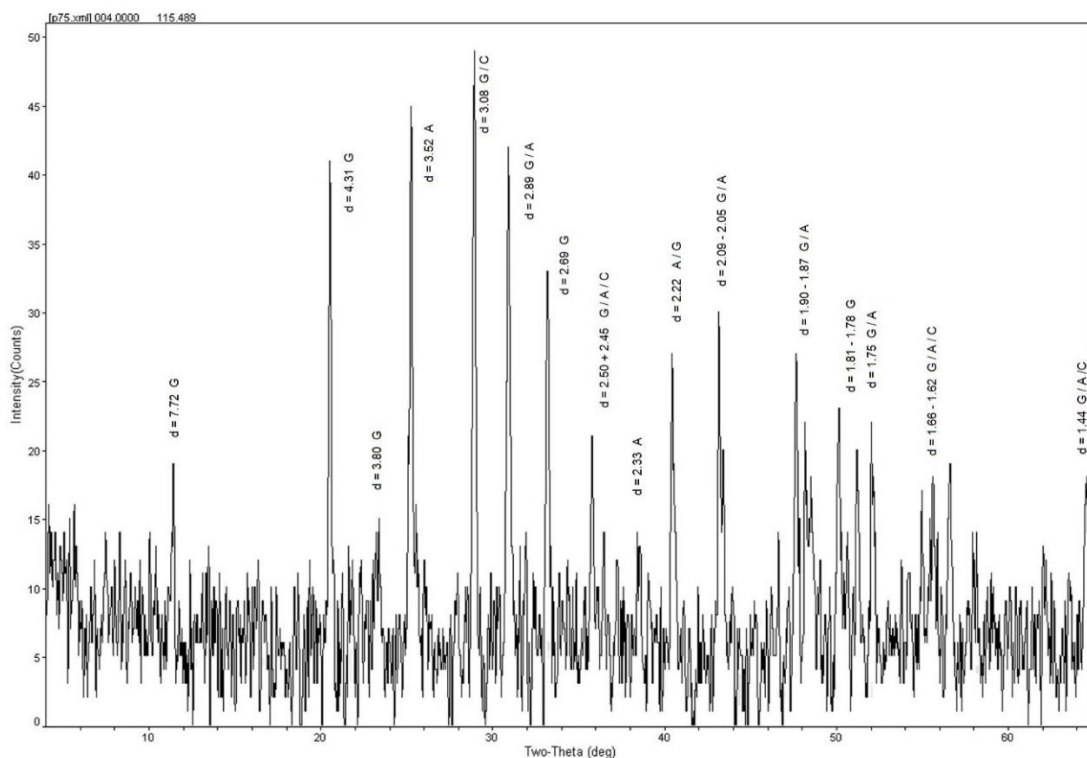
Tabela A I. 184 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## P75\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 455 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se, gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terá sido usada uma mistura de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado) para a camada de preparação branca, tal como sugerido pela forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## P75\_EDS\_BOLO

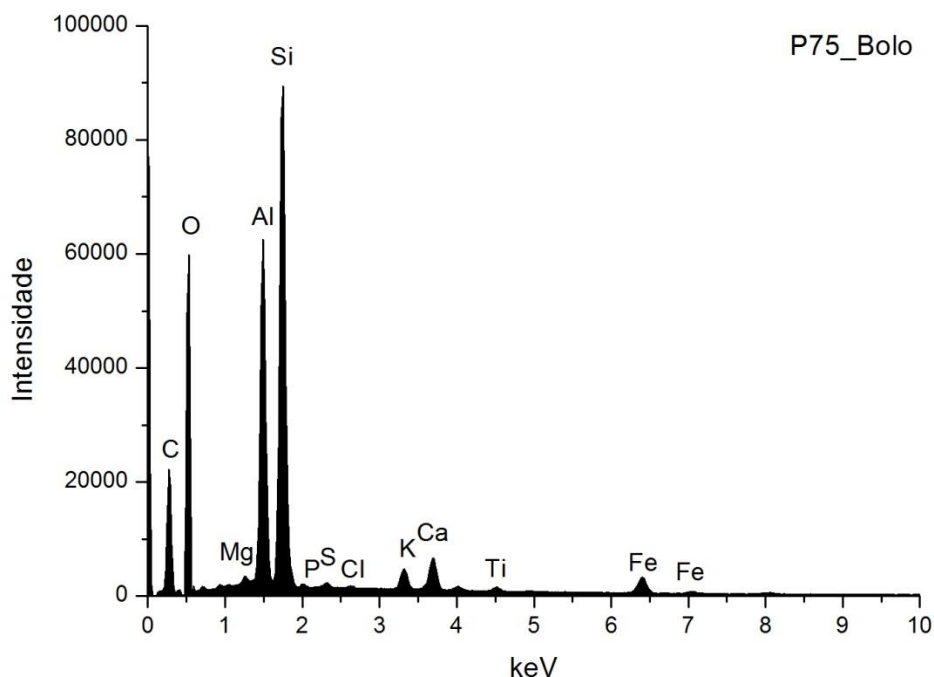


Fig. A I. 456 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	14,46	10,94	2,65	0,50	1,12	2,13	0,37	0,18	
<b>Wt norm 100%</b>	13,14	9,94	2,41	0,45	1,02	1,93	0,33	0,16	
<b>At norm 100%</b>	7,73	6,09	0,71	0,31	0,43	0,80	0,12	0,08	0,79

Tabela A I. 185 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo e ainda presente sobretudo na estrutura de outros minerais como carbonatos.

## P75\_ EDS\_OURO

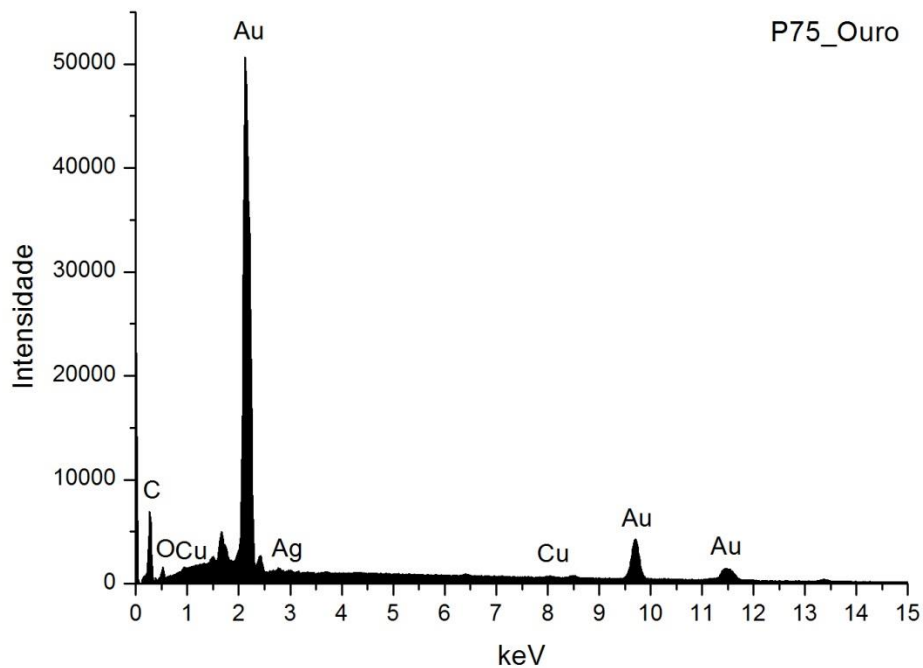


Fig. A I. 457 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	97,4	1,3	1,3	23,38

Tabela A I. 186 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## MARCO DE CANAVESES

### IGREJA DE SANTA MARIA DE SOBRETÂMEGA RETÁBULO-MOR

ENTRE 1703 E 1717 (Rodrigues 2001, 45)



Fig. A I. 458

Talha dourada e policromada, de estilo barroco nacional.

Tem planta reta, com um único corpo e três tramos, definidos por quatro colunas torsas de capitel coríntio, decoradas por pâmpanos, aves e anjos, com prolongamento além do entablamento em ático de duas arquivoltas, seccionado por quatro aduelas salientes que emolduram cinco painéis em relevo. As colunas assentam sobre igual número de plintos, em consola, de decoração vegetalista, que integram os dois elementos inferiores: predela e sotobanco. Estes limitam a área de painéis relevados com a mesma gramática decorativa.

O tramo central arranca em duas pequenas pilastras relevadas e termina com tribuna em arco de volta perfeita, com apainelados no intradorso e paredes laterais, e fundo liso pintado a vermelho. Apresenta trono de quatro degraus com diferentes formas e dimensões. No topo do trono surge edícula com moldura vegetalista. Na base existe um sacrário em forma de templete, envolvido por elementos fitomórficos, *putti*, fénices e par de anjos que seguram coroa no remate. A porta apresenta imagem em relevo de Cristo Redentor.

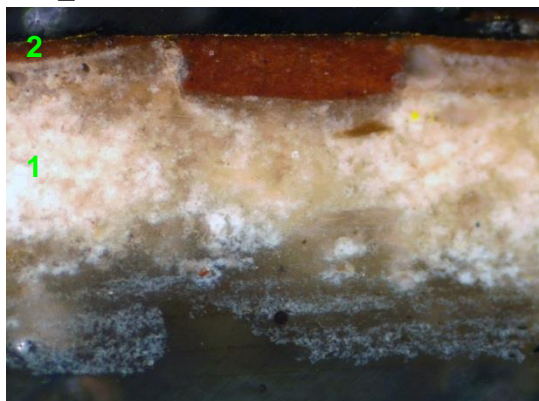
O espaço dos tramos laterais é definido pelas colunas torsas que contornam os nichos de arco de volta perfeita, com mísulas salientes, decoradas por enrolamento de acantos e anjos.

A mesa de altar é paralelepípedica, com frontal móvel, ladeada por embasamento com portas laterais de acesso ao interior do retábulo.

Os executantes terão conhecido razoavelmente as exigências e conceitos deste estilo, que conseguiram reproduzir neste exemplar, com a exceção de alguns pormenores técnicos relacionados com volumetria, plasticidade, dimensão e equilíbrio de alguns elementos decorativos, como por exemplo as folhas de acanto.

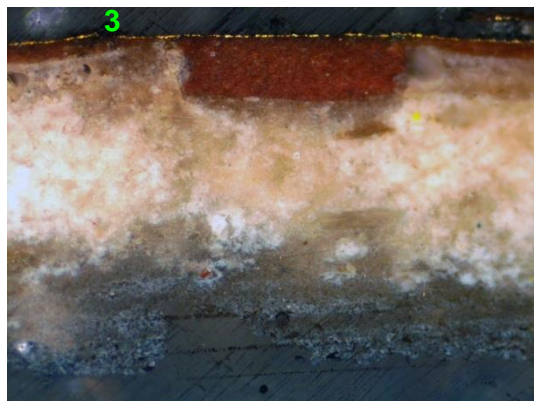


## P95\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



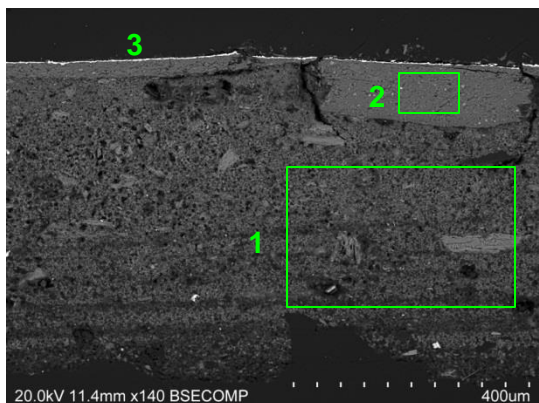
**Fig. A I. 459 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas e acastanhadas.
- 2 – Camada de bolo de cor vermelha.



**Fig. A I. 460 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Fig. A I. 461 - SEM - BSE, ampliações de 140 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio da forma diidratada (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 410 a 490  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura média de 30  $\mu\text{m}$  e depressão de cerca de 90  $\mu\text{m}$  de espessura.

- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.



## P95\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

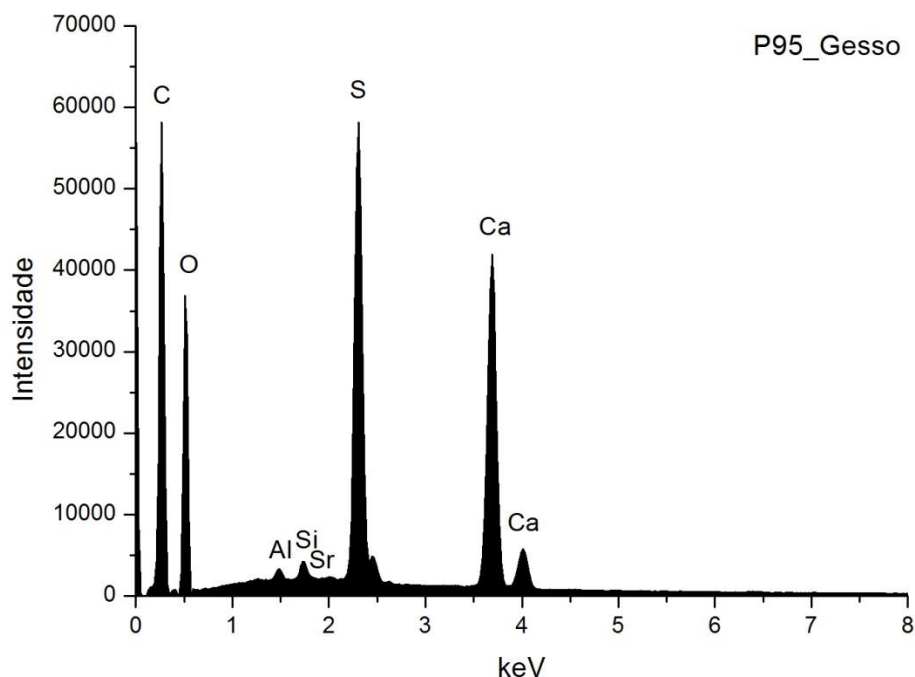


Fig. A I. 462 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	15,00	10,11	0,32	0,26	0,22	
Wt norm 100%	10,40	7,01	0,22	0,18	0,15	
At norm 100%	3,89	3,28	0,04	0,10	0,08	1,19

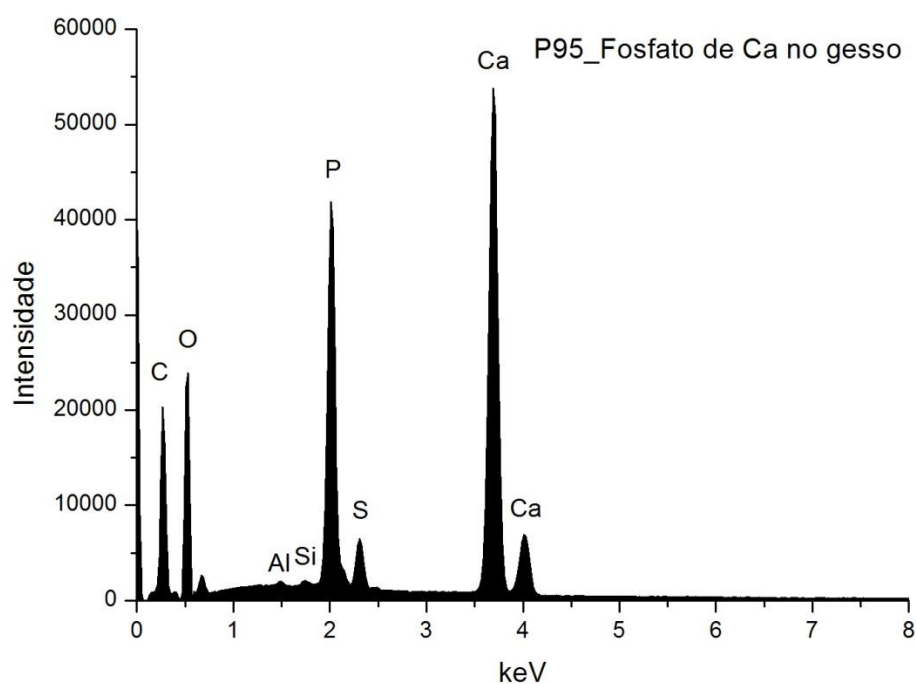
Tabela A I. 187 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos na camada de preparação.

O Sr está presente na forma de sulfato, tal como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

# **P95\_EDS\_PARTÍCULA DE FOSFATO DE CÁLCIO NA PREPARAÇÃO BRANCA**



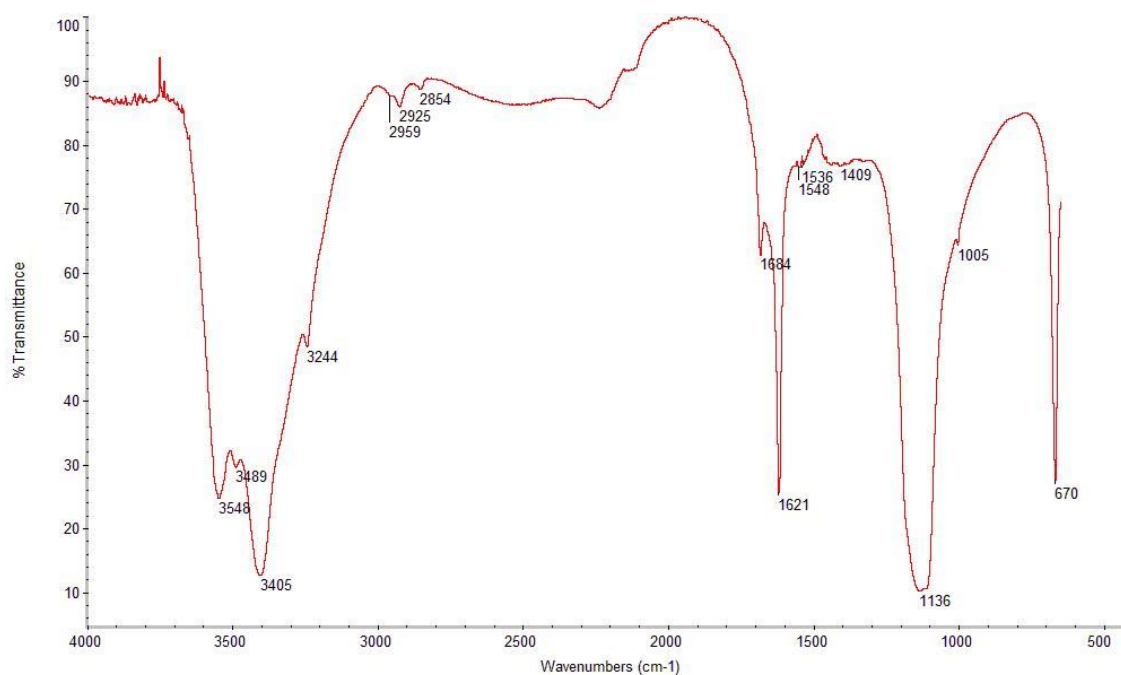
**Fig. A I. 463 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula de fosfato de cálcio detetada no gesso.**

	Ca	P	S	Al	Si
<b>Wt %</b>	30,06	12,32	1,81	0,40	0,33
<b>Wt norm 100%</b>	21,37	8,76	1,29	0,29	0,23
<b>At norm 100%</b>	9,19	4,87	0,69	0,18	0,14

**Tabela A I. 188 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A deteção de P é recorrente nas camadas de preparação à base de sulfato de cálcio.

## P95\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 464 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Sulfato de cálcio:

3548 a 3405  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

1136  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### cola animal:

2925  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1548, 1536  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

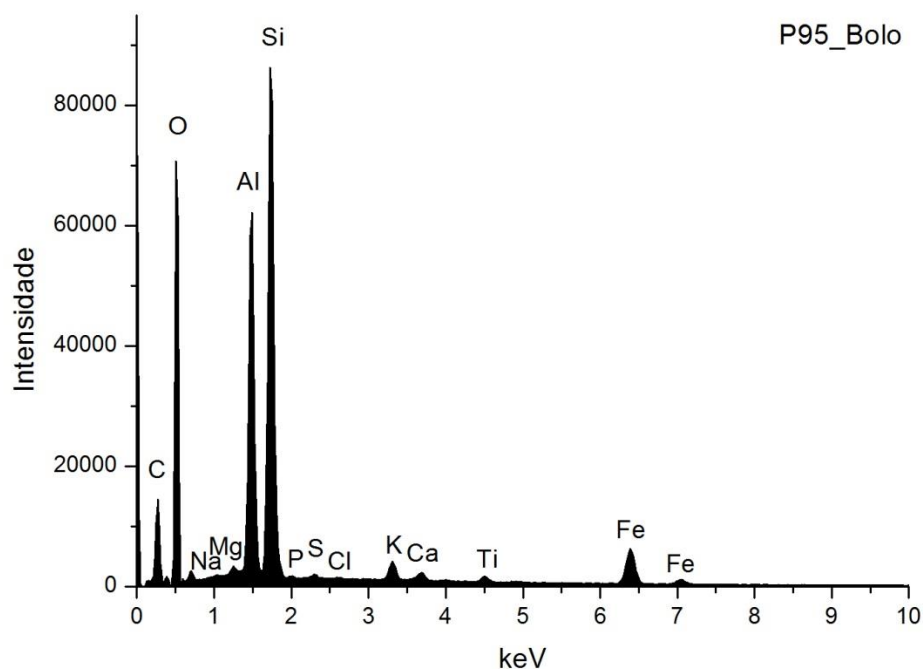


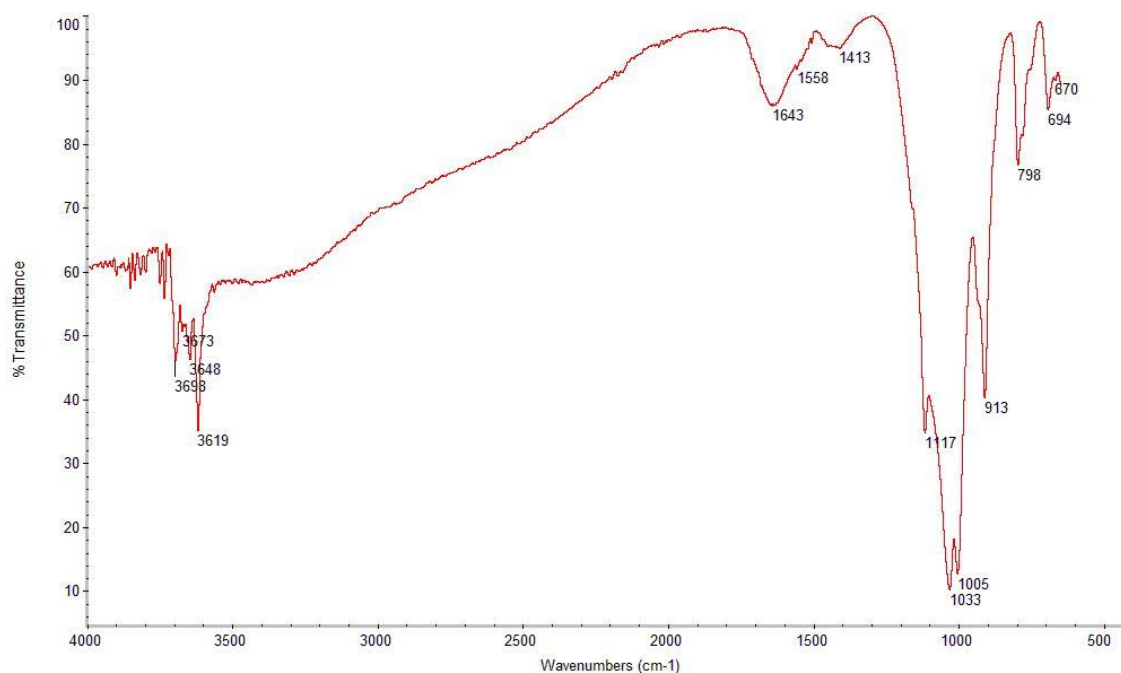
Fig. A I. 465 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	15,6	12,32	6,4	0,55	1	0,49	0,41	0,57	0,11	
<b>Wt norm 100%</b>	16,08	12,70	6,60	0,56	1,04	0,50	0,42	0,59	0,11	
<b>At norm 100%</b>	10,52	8,64	2,17	0,43	0,49	0,23	0,34	0,23	0,06	0,82

Tabela A I. 189 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## P95\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 466 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3698, 3648, 3619  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1117, 1033  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si

1005  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

913  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH

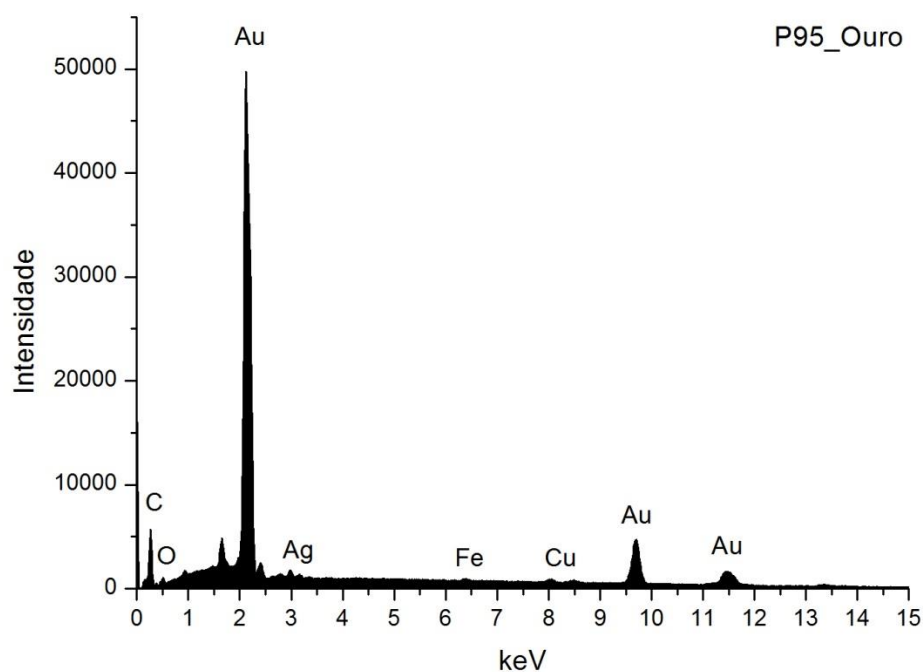
798, 694  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O

#### Cola animal (?):

1643  $\text{cm}^{-1}$  – amida I

1558  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

## P95\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 467 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

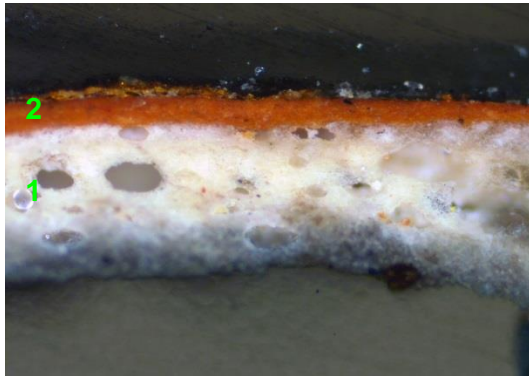
Wt norm 100%	Au	Ag	Cu		QUILATES
	96,0	2,6	1,4		23,04

**Tabela A I. 190 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## P98\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 468 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

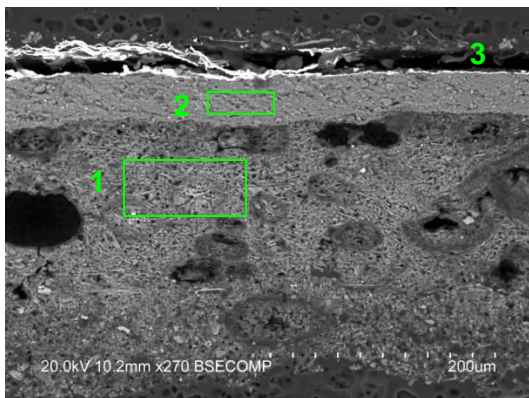
1 – Camada de preparação branca. Notam-se poros e algumas partículas acastanhadas

2 – Camada de bolo de cor laranja escura, com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 469 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Fig. A I. 470 - SEM - BSE, ampliação de 270 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogênea, embora se observem vários poros. Espessura de cerca de 240 µm.

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 30 a 45 µm.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P98\_EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

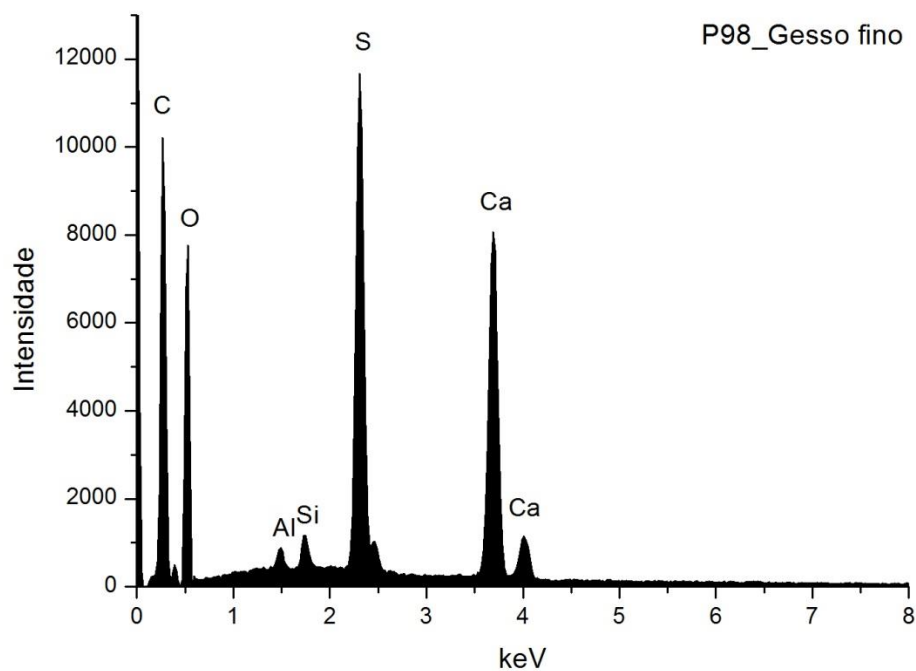


Fig. A I. 471 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	14,55	10,92	0,69	0,53	
<b>Wt norm 100%</b>	9,61	7,21	0,46	0,35	
<b>At norm 100%</b>	3,62	3,40	0,25	0,19	1,07

Tabela A I. 191 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.



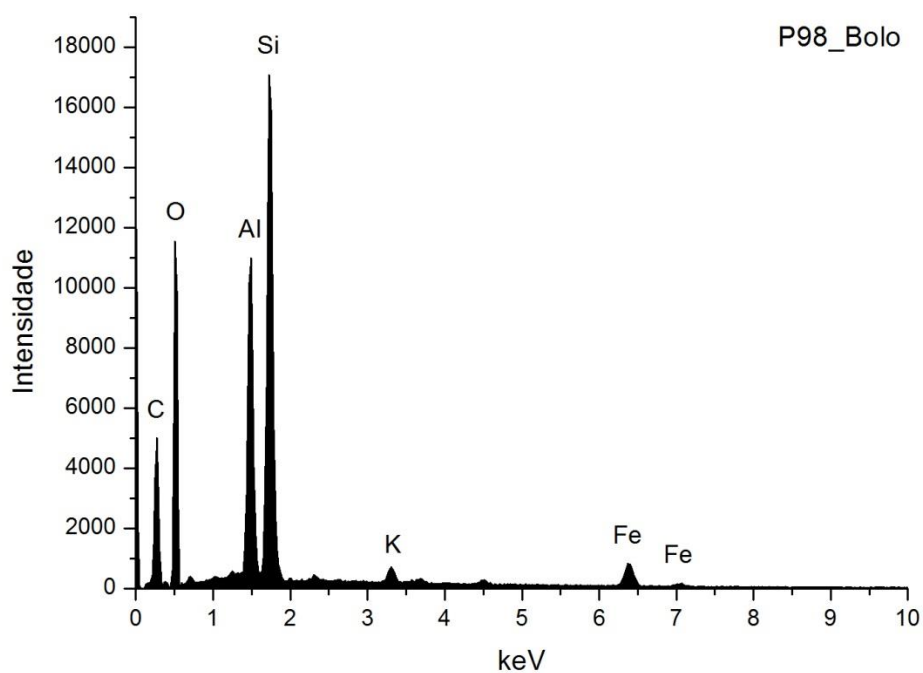


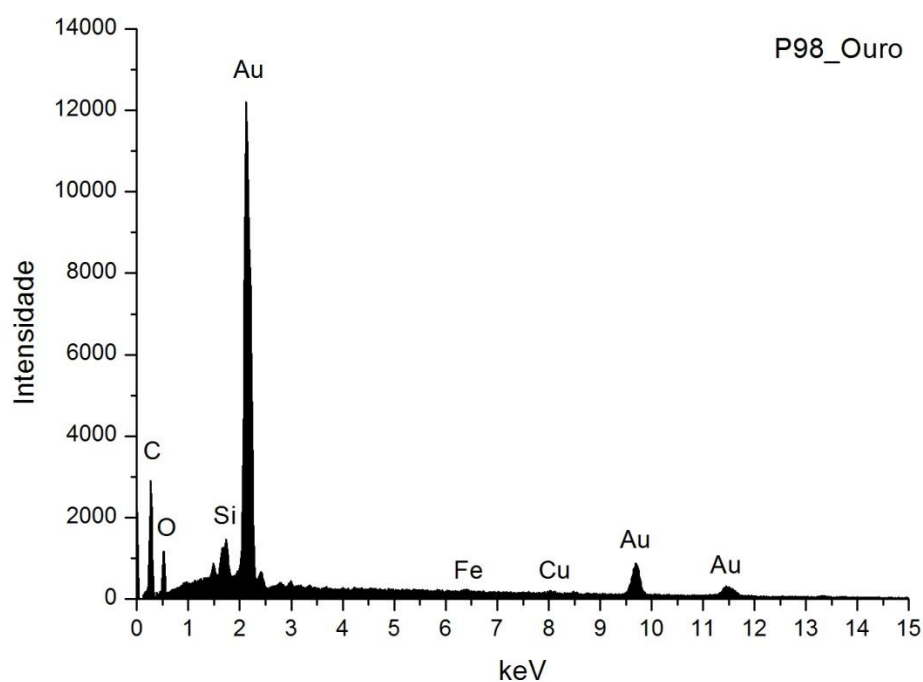
Fig. A I. 472 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	K	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	14,48	10,03	3,91	0,81	
<b>Wt norm 100%</b>	15,13	10,47	4,09	0,84	
<b>At norm 100%</b>	9,10	6,56	1,24	0,36	0,72

Tabela A I. 192 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico.

## P98\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 473 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu		QUILATES
	94,0	4,1	1,9		22,55

**Tabela A I. 193 - Tabela com os resultados da quantificação.**

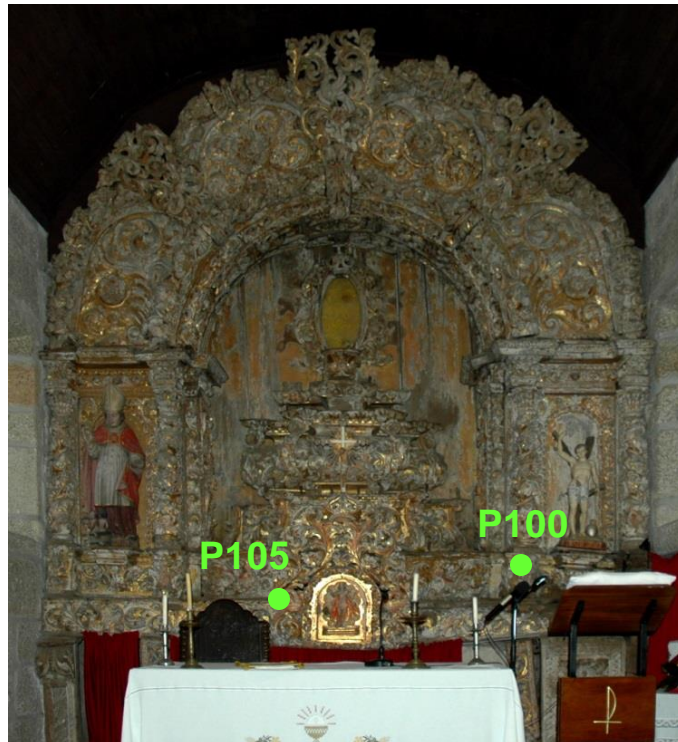
Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

**MARCO DE CANAVESES**

**IGREJA DE SÃO NICOLAU  
RETÁBULO-MOR**

**ENTRE 1703 E 1717 (Rodrigues 2001, 45)**



**Fig. A I. 474**

Retábulo em talha dourada, de estilo barroco nacional.

Apresenta planta reta, um corpo e três tramos definidos por quatro colunas torsas de capitel coríntio, decoradas por pâmpanos e fénices, assentes sobre consolas na predela. As colunas terminam em ático de arco de volta perfeita de duas arquivoltas concêntricas, seccionadas por três aduelas e apainelados de enrolamentos fitomórficos.

O tramo central, constituído pela tribuna de grandes dimensões, tem intradorso apainelado e recebe trono expositivo galbado, de três degraus, ornado com motivos fitomórficos. O trono termina em edícula com moldura em talha vegetalista.

Na base existe um sacrário em forma de templete embutido na predela, emoldurado por enrolamentos de acantos e fénices, com porta decorada com relevo de Cristo Redentor. Os tramos laterais, com apainelados, são ladeados por pares de colunas que albergam imagens assentes sobre mísulas.

O embasamento é constituído por mesa de altar de secção paralelepípedica, ladeada por duas portas de acesso ao tardo do retábulo.

Nesta obra verifica-se um certo desvio na aplicação/interpretação de alguns conceitos que definem o estilo barroco nacional. Nota-se falta de equilíbrio e proporção entre o corpo arquitetónico, de reduzidas dimensões, e o ático. Ainda no ático verifica-se a inexistência da volta concêntrica exterior, subtraída por uma maior densidade de elementos decorativos que se diluem na profusa decoração desproporcionada.

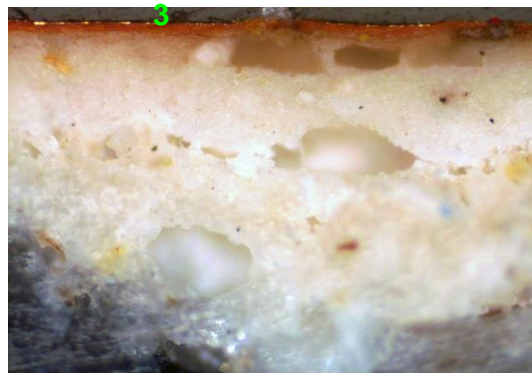
## P100\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 475 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

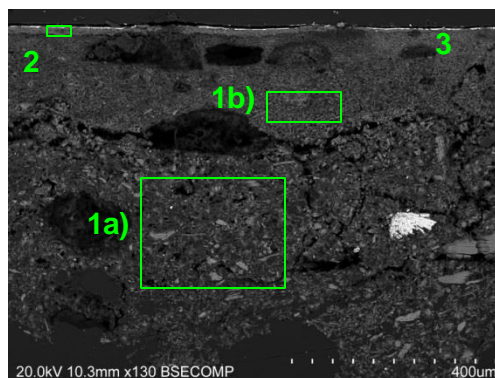
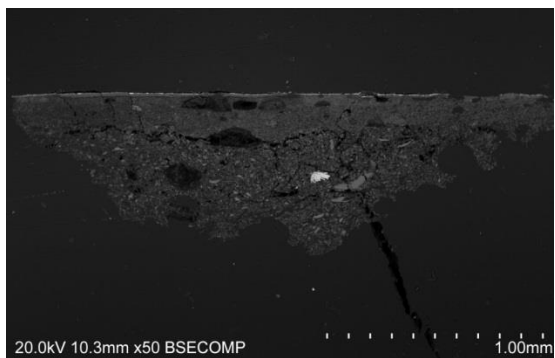
1 – Camada de preparação de cor branca. Notam-se poros e algumas partículas pretas e castanhas.

2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada.



**Fig. A I. 476 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 477 e A I. 478 - SEM - BSE, ampliação de 50 x e 130 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino, separadas por uma linha de fratura provavelmente resultante da degradação da estrutura da preparação devido a variações de humidade:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Observam-se poros. Espessura de 180 a 550 µm.

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea. Observam-se poros. Espessura de 140 a 220 µm.

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 5 a 15 µm.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P100\_EDS\_GESSO GROSSO

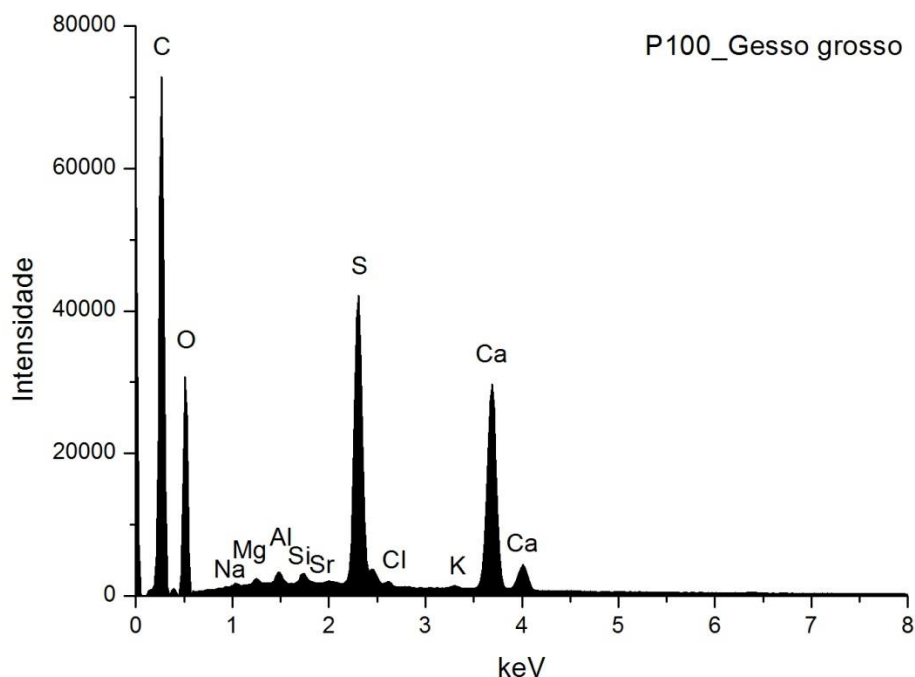


Fig. A I. 479 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	Cl	Na	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	12,02	8,37	0,28	0,18	0,32	0,23	0,16	0,30	0,18	
<b>Wt norm 100%</b>	9,90	6,89	0,23	0,15	0,27	0,19	0,14	0,25	0,15	
<b>At norm 100%</b>	3,73	3,24	0,04	0,08	0,15	0,12	0,06	0,16	0,06	1,15

Tabela A I. 194 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente silicatos como quartzo e minerais argilosos.

Nesta amostra a concentração de Al é superior à concentração de Si, o que pode evidenciar o uso de cola de pele curtida com alúmen como aglutinante.

## P100\_EDS\_GESSO FINO

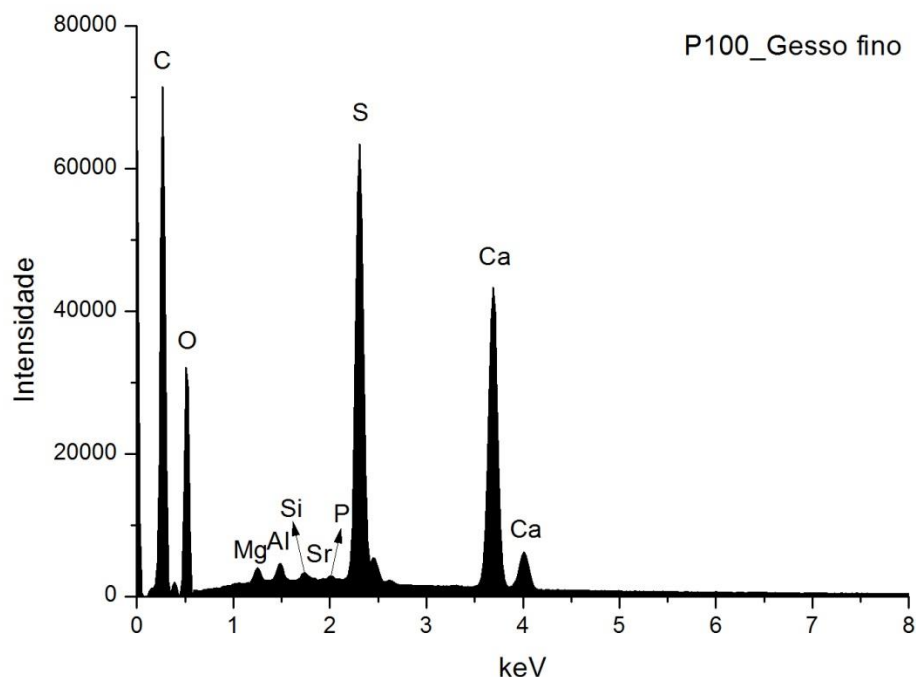


Fig. A I. 480 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	13,31	9,62	0,05	0,10	0,33	0,33	0,13	
<b>Wt norm 100%</b>	9,82	7,10	0,04	0,07	0,25	0,25	0,10	
<b>At norm 100%</b>	3,61	3,26	0,01	0,04	0,13	0,15	0,05	1,11

Tabela A I. 195 - Tabela com os resultados da quantificação.

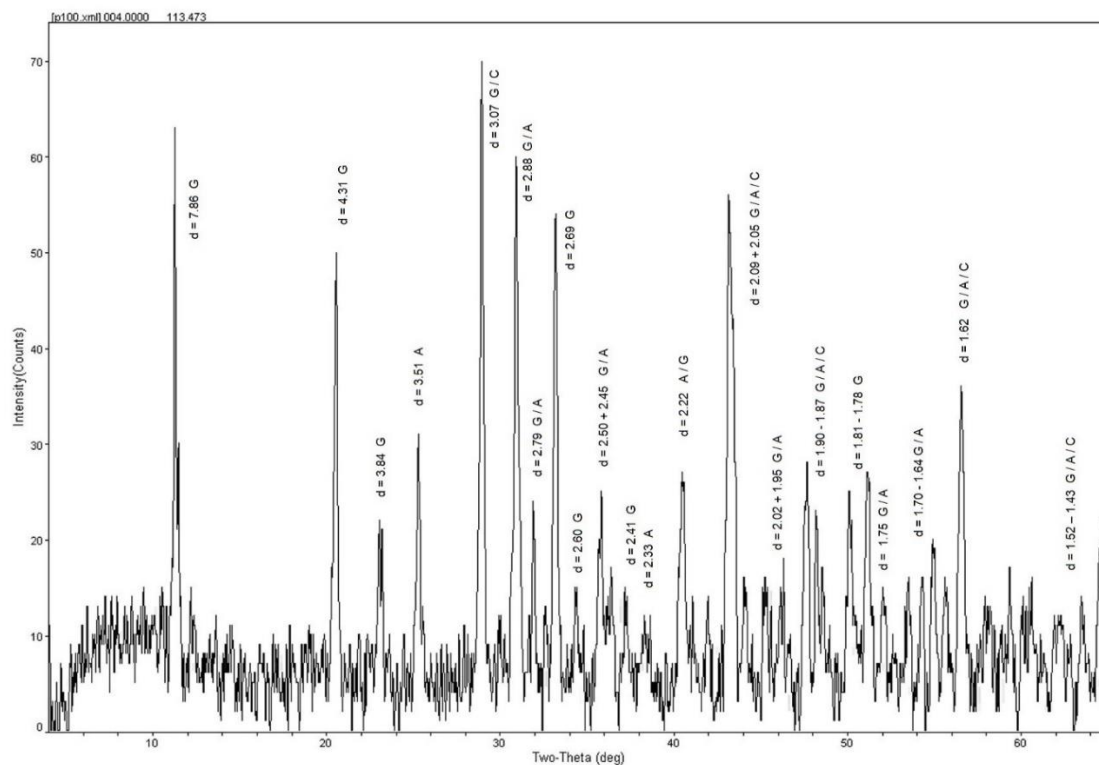
A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

Nesta amostra a concentração de Al é superior à concentração de Si, o que pode evidenciar o uso de cola de pele curtida com alúmen como aglutinante.

## P100\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 481 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso, anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## P100\_EDS\_BOLO

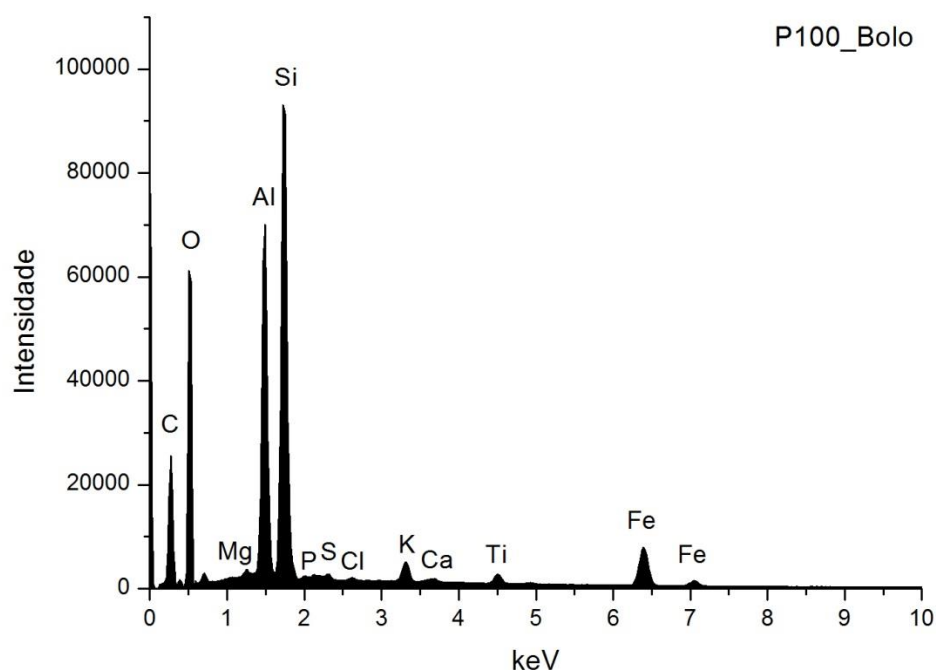


Fig. A I. 482 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl	P	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	13,85	11,18	6,3	0,45	1,09	0,26	0,81	0,23	0,07	0,32	
<b>Wt norm 100%</b>	13,71	11,06	6,23	0,44	1,08	0,26	0,80	0,23	0,07	0,31	
<b>At norm 100%</b>	8,43	7,08	1,93	0,32	0,48	0,11	0,29	0,12	0,03	0,17	0,84

Tabela A I. 196 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.



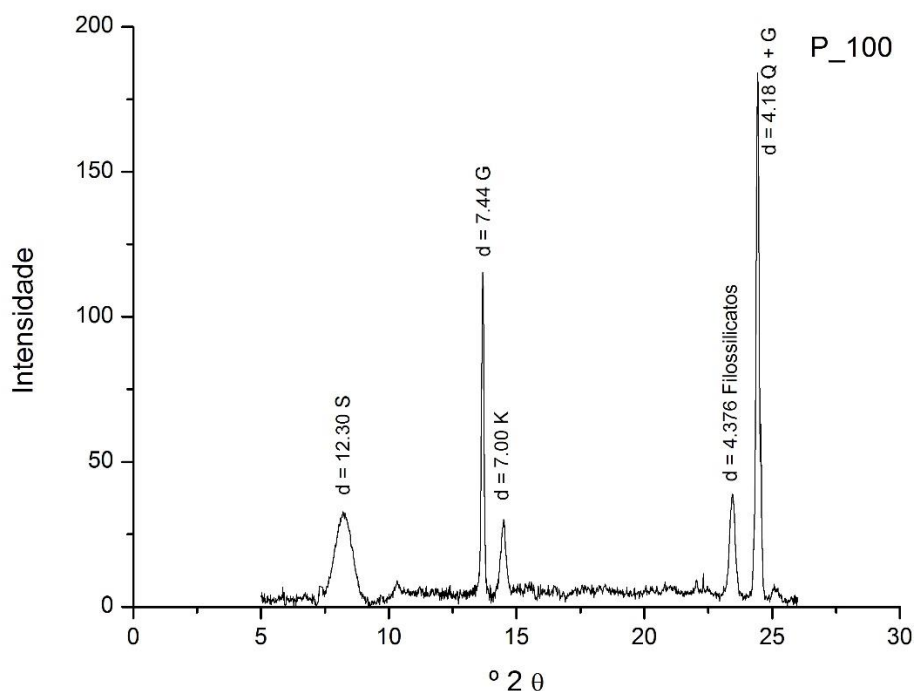


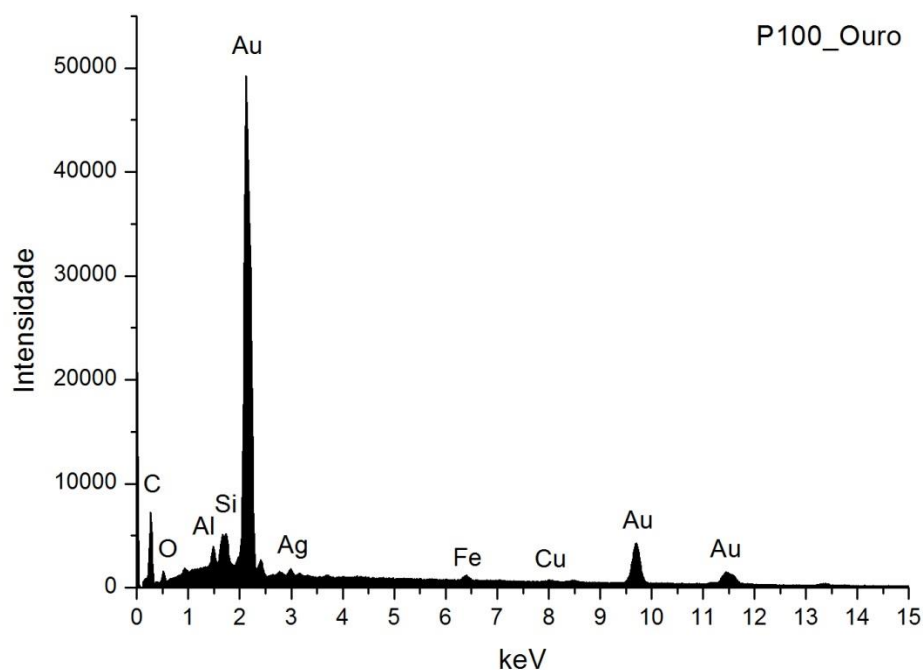
Fig. A I. 483 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ESMECTITE
	44	56

Tabela A I. 197 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K) e esmectite (S). Não foi detetada ilite, pelo que o teor de potássio deverá estar relacionado sobretudo com a presença de feldspato potássico, associado aos minerais argilosos na composição do bolo. Também associada à composição do bolo identifica-se quartzo (Q). O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P100\_OURO



**Fig. A I. 484 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	95,0	4,0	1,0	22,80

**Tabela A I. 198 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em quatro diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## P105\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



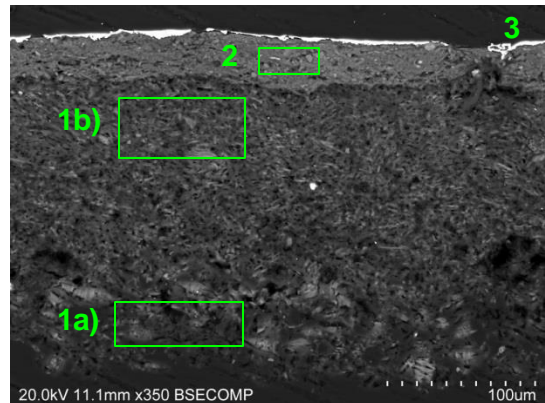
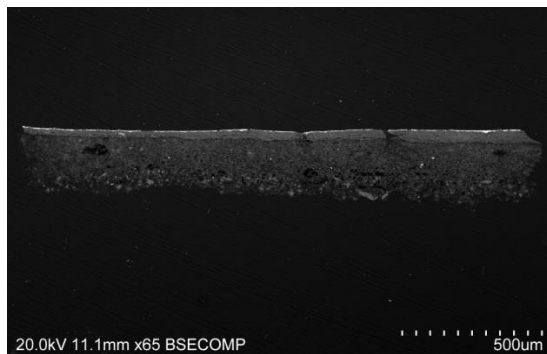
**Fig. A I. 485 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca.
- 2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada.



**Fig. A I. 486 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 487 e A I. 488 - SEM - BSE, ampliação de 65 x e 350 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 50 a 80  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 120 a 140  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea, embora se observem algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 20 a 35  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P105\_EDS\_GESSO GROSSO

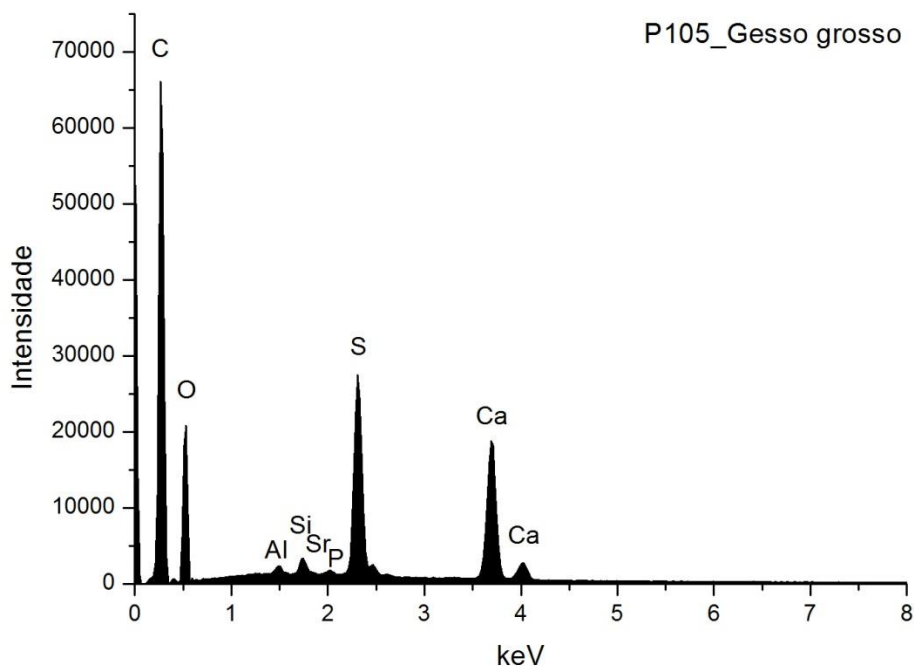


Fig. A I. 489 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	9,83	6,61	0,04	0,36	0,22	0,11	
<b>Wt norm 100%</b>	6,51	4,37	0,02	0,24	0,15	0,07	
<b>At norm 100%</b>	2,27	1,90	0,00	0,12	0,08	0,03	1,19

Tabela A I. 199 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## P105\_ EDS\_GESSO FINO

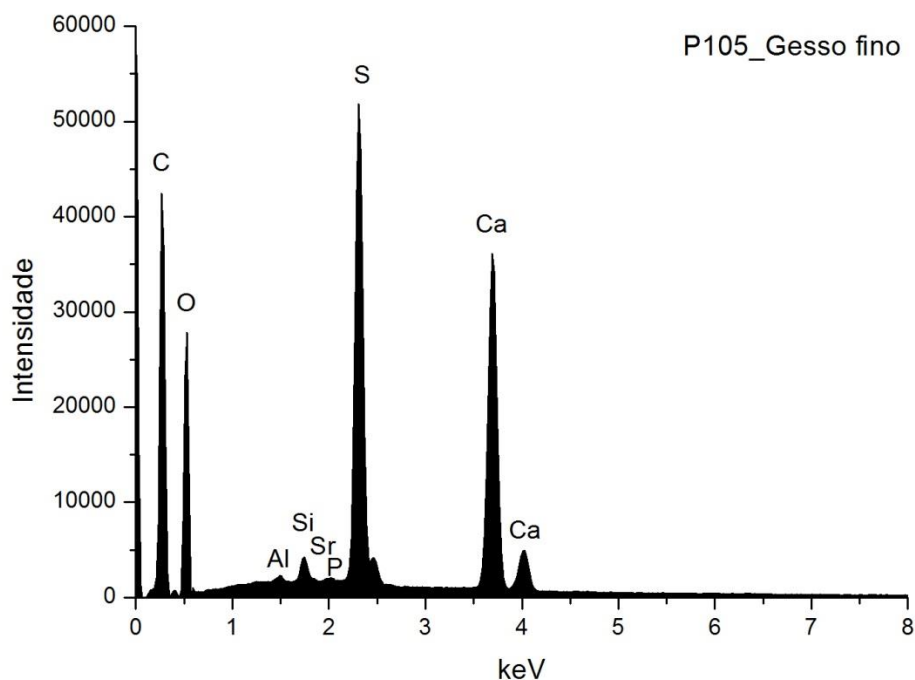


Fig. A I. 490 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	14,92	11,26	0,13	0,42	0,15	0,17	
<b>Wt norm 100%</b>	10,95	8,27	0,10	0,31	0,11	0,13	
<b>At norm 100%</b>	4,14	3,91	0,02	0,16	0,06	0,06	1,06

Tabela A I. 200 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente na camada de gesso fino apenas na forma de sulfato.

O Sr está presente na forma de sulfato, assim como sucede na maior parte das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## P105\_EDS\_BOLO

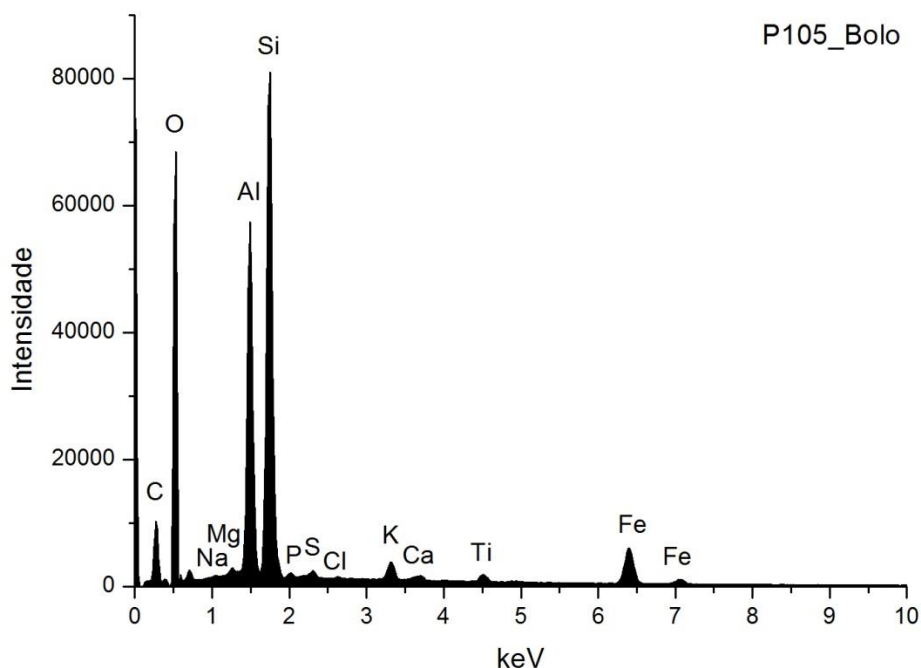


Fig. A I. 491 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	Cl	P	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	15,85	12,1	6,18	0,50	1,03	0,33	0,35	0,76	0,32	0,07	0,26	
<b>Wt norm 100%</b>	15,78	12,04	6,15	0,50	1,03	0,33	0,35	0,76	0,32	0,07	0,26	
<b>At norm 100%</b>	10,19	8,09	2,00	0,37	0,48	0,15	0,28	0,29	0,18	0,04	0,15	0,79

Tabela A I. 201 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## 105\_EDS\_OURO

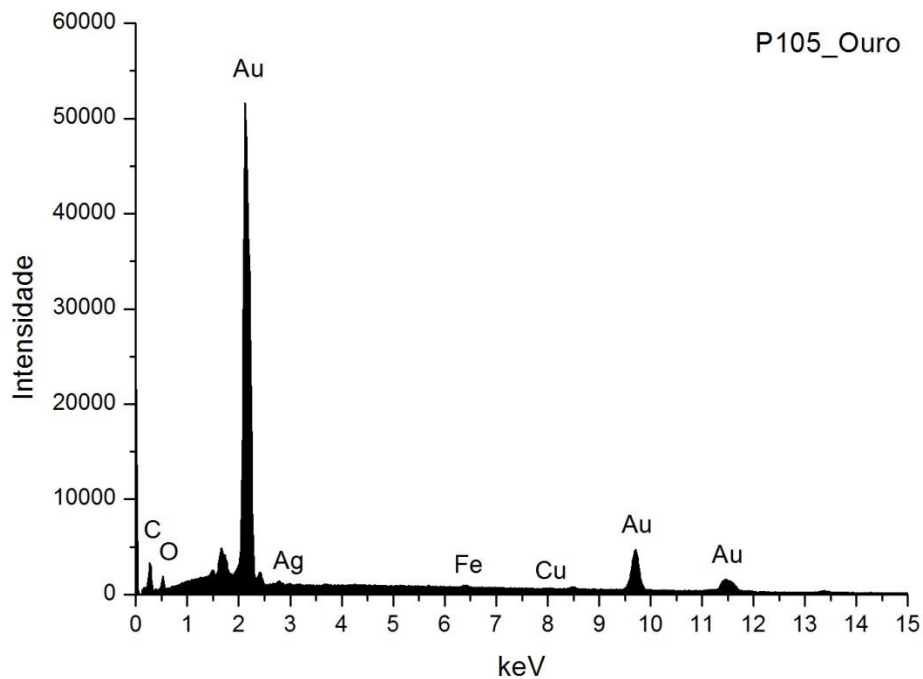


Fig. A I. 492 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	97,9	1,6	0,4	23,50

Tabela A I. 202 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.



ANQUIAO

CAPELA DE SÃO MIGUEL  
RETÁBULO-MOR

INÍCIO DO SÉC. XVIII



Fig. A I. 493

Retábulo de talha dourada e policromada.

Embora apresente características barrocas podem identificar-se vários elementos maneiristas.

De planta reta, apresenta um corpo e três tramos, definidos por quatro colunas torsas de capitel clássico, decoradas por pâmpanos, aves e anjos. As colunas assentam sobre os plintos da predela, de gramática decorativa idêntica.

Todos os tramos apresentam a mesma estrutura retilínea, com moldura fitomórfica e interior policromado.

No tramo central pode observar-se sacrário de execução posterior, ornado por acantos e palmas que emolduram a porta decorada com cruz latina.

O entablamento é reto, de cornija saliente, com remate em tabela retangular, ladeada por quartelões e volutas *rollwerk* e encimada por cornija, volutas e vieira.

A mesa de altar, paralelepípedica, é de execução posterior.

Notam-se alguns desvios na interpretação dos modelos, nomeadamente na opção tomada no remate do ático através da colocação de um painel com frontão de volutas encimada por vieira. É visível ainda falta de volume, plasticidade e proporção na modelação de alguns elementos decorativos.



## P137\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 494 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

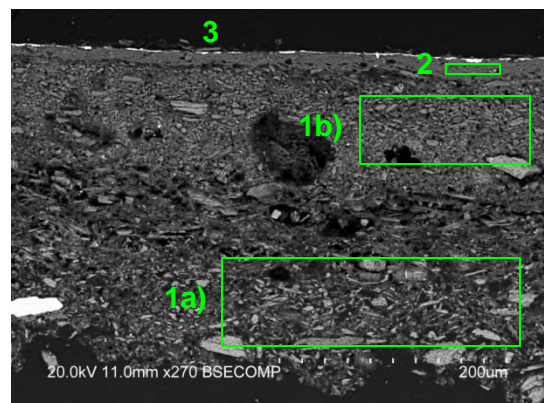
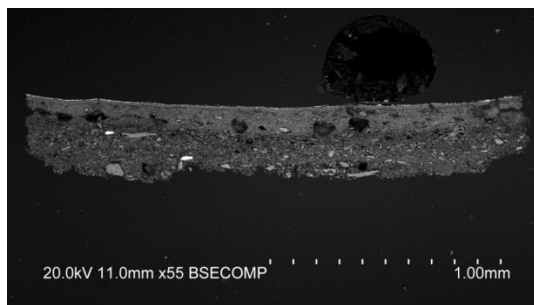
1 – Camada de preparação branca com área intermédia acastanhada. Notam-se poros e algumas partículas pretas e castanhas.

2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 495 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 496 e A I. 497 - SEM - BSE, ampliações de 55 x e 270 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 100 a 250  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 50 a 125  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 15 a 45  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P137\_EDS\_GESSO GROSSO

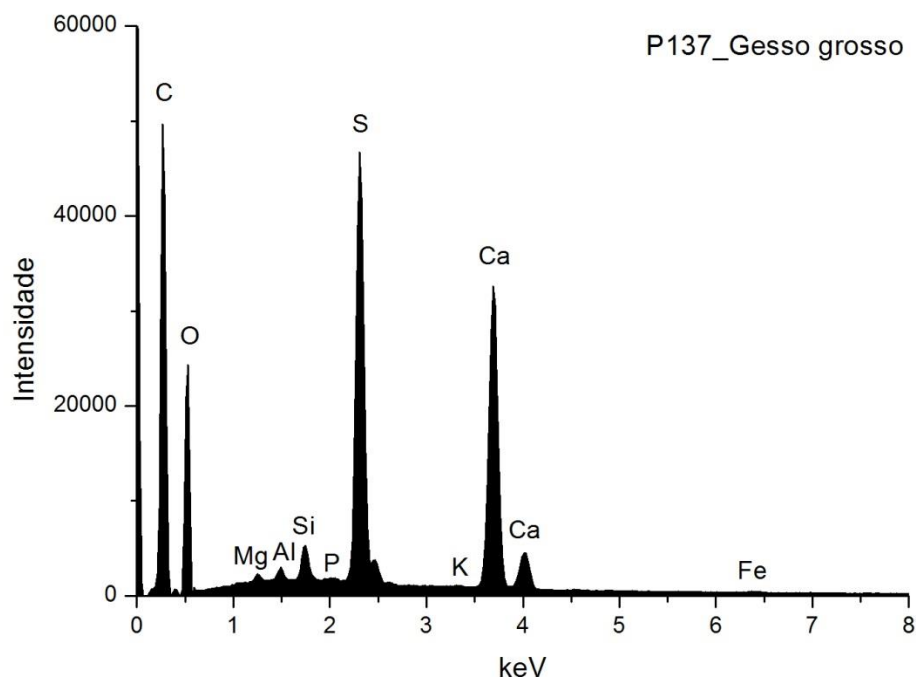


Fig. A I. 498 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Fe	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	14,05	9,78	0,61	0,24	0,19	0,08	0,23	0,06	
<b>Wt norm 100%</b>	10,79	7,51	0,47	0,18	0,15	0,06	0,17	0,05	
<b>At norm 100%</b>	4,04	3,51	0,25	0,10	0,09	0,03	0,05	0,03	1,15

Tabela A I. 203 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

# P137\_ EDS\_GESSO FINO

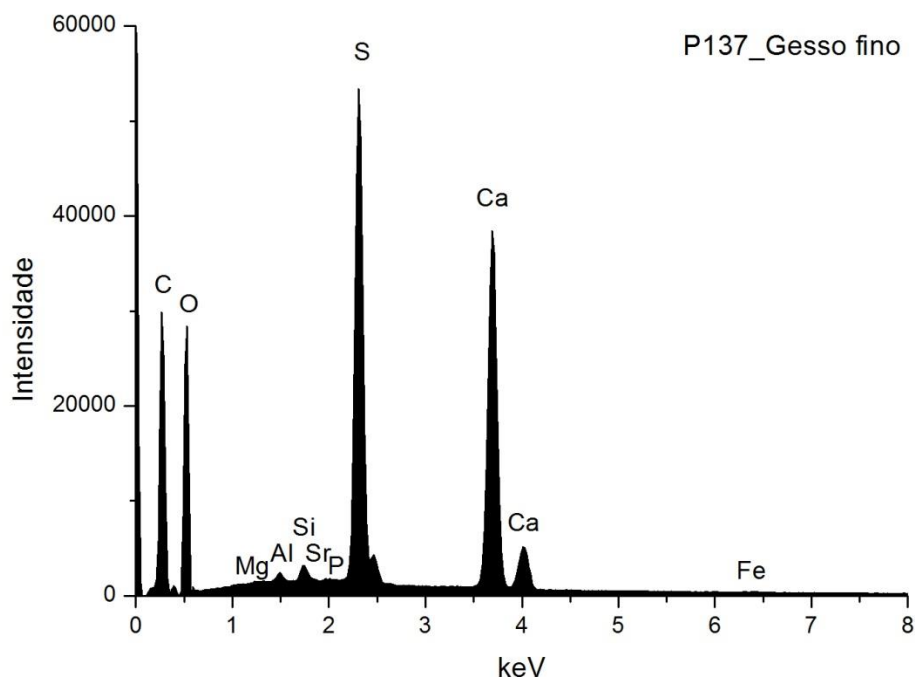


Fig. A I. 499 - E Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Mg	P	Fe	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,39	12,74	0,13	0,30	0,20	0,06	0,13	0,12	
<b>Wt norm 100%</b>	13,14	9,63	0,10	0,22	0,15	0,05	0,10	0,09	
<b>At norm 100%</b>	5,18	4,74	0,02	0,13	0,09	0,03	0,05	0,03	1,09

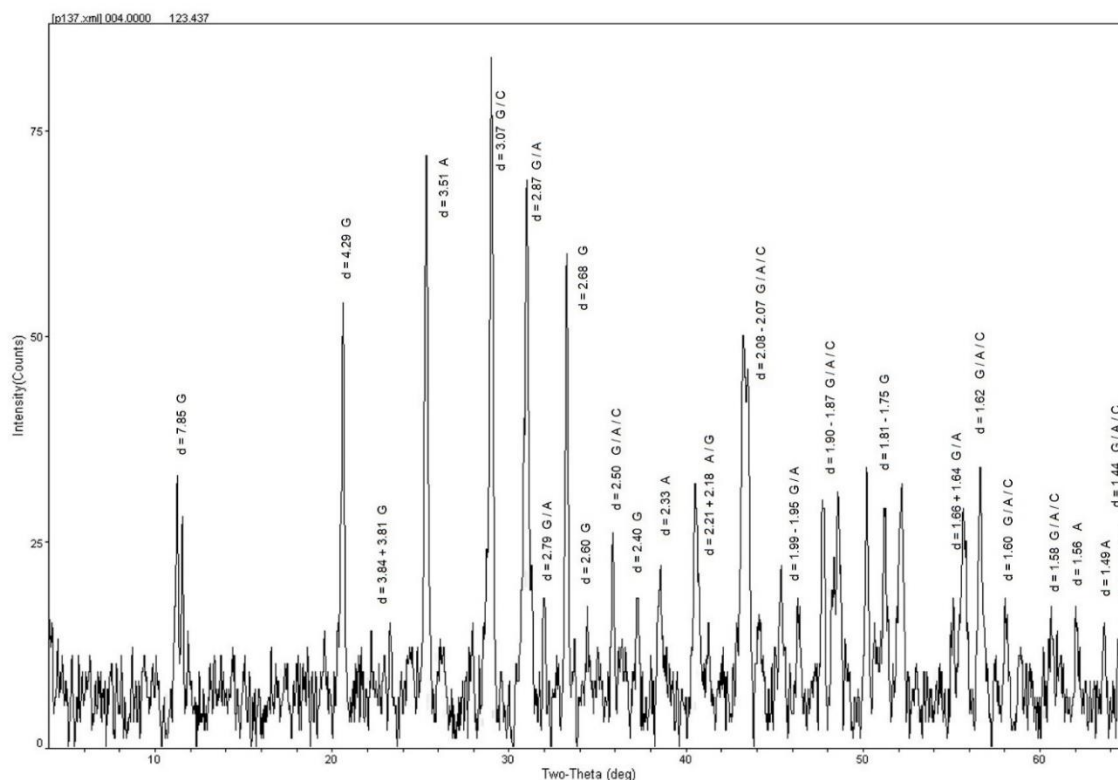
Tabela A I. 204 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca estará presente apenas na forma de sulfato.

O Sr está presente na forma de sulfato, tal como detetado na maioria das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## P137\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 500 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

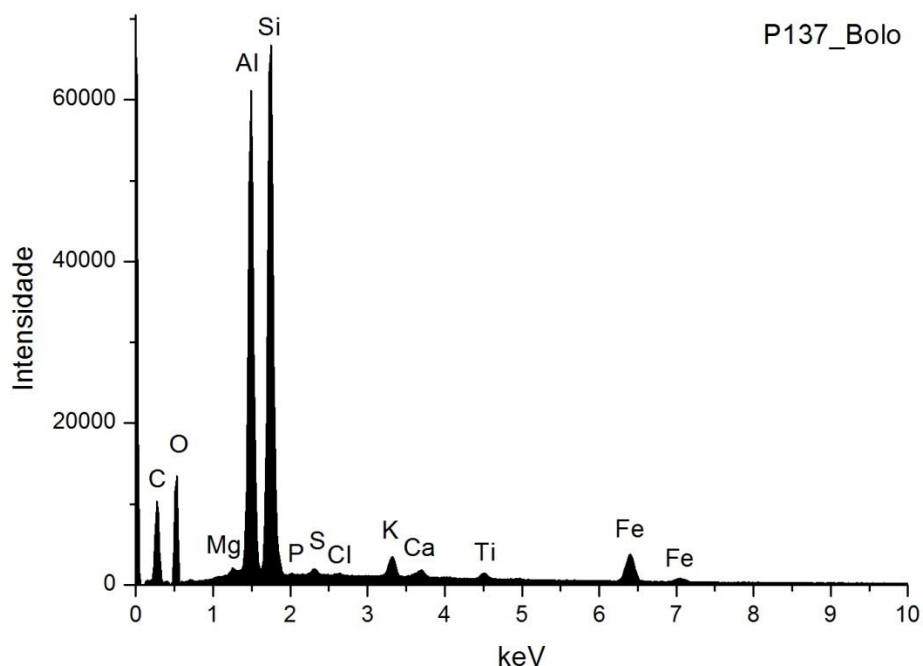


Fig. A I. 501 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	12,06	10,52	3,88	0,01	0,82	0,36	0,47	0,12	
<b>Wt norm 100%</b>	19,11	16,67	6,15	0,01	1,30	0,58	0,75	0,19	
<b>At norm 100%</b>	11,98	10,88	1,94	0,01	0,58	0,25	0,28	0,11	0,91

Tabela A I. 205 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

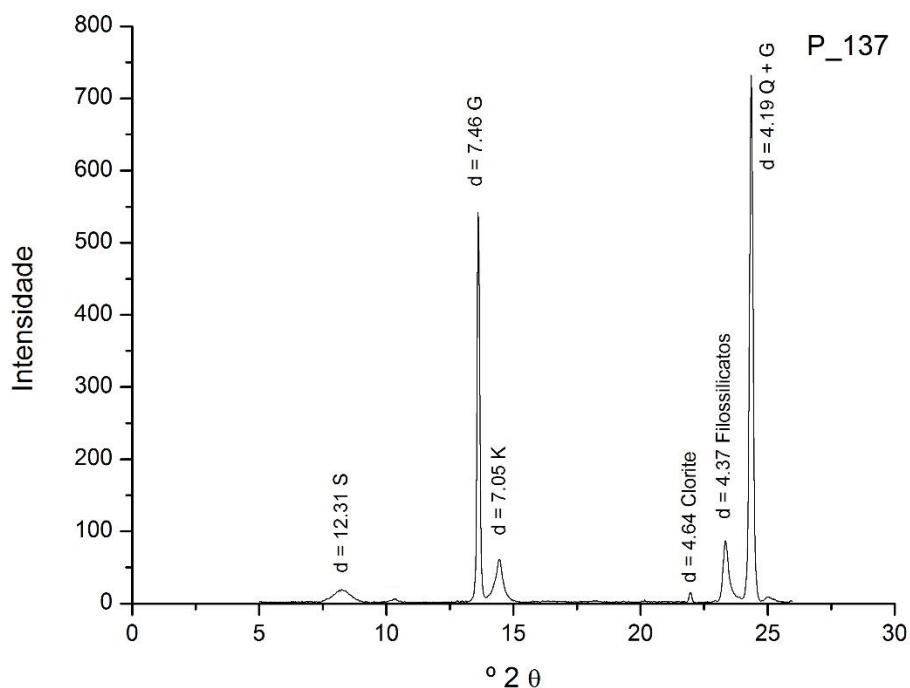


Fig. A I. 502 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ESMECTITE	CLORITE
	79	12	9

Tabela A I. 206 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), esmectite (S) e clorite. Não foi detetada ilite, pelo que o teor de potássio deverá estar relacionado sobretudo com a presença de feldspato potássico, associado aos minerais argilosos na composição do bolo. Também associado à composição do bolo identifica-se quartzo (Q). O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P137\_EDS\_OURO

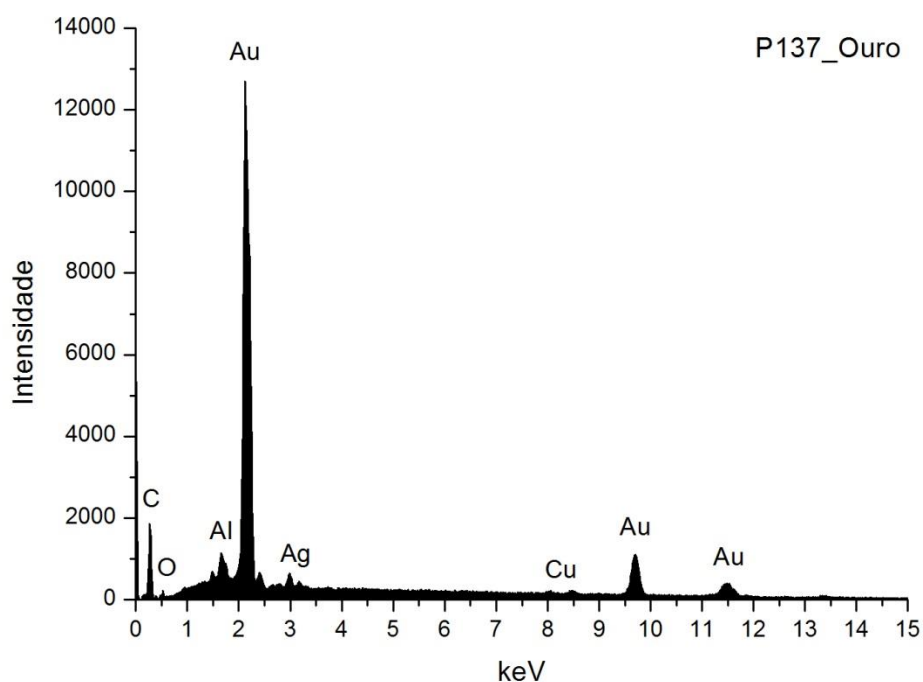


Fig. A I. 503 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	94,0	4,6	1,4	22,56

Tabela A I. 207 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.



## P140\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



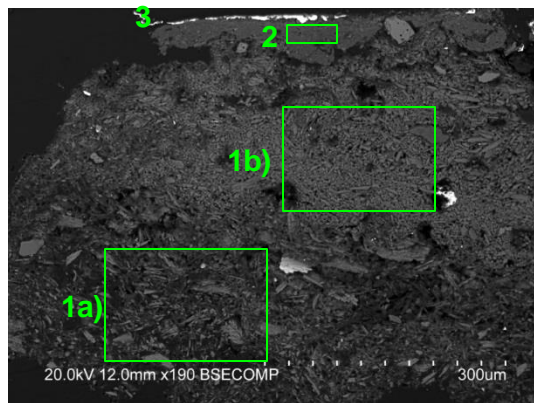
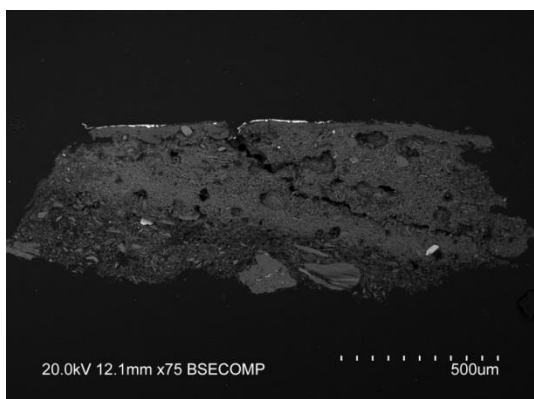
**Fig. A I. 504 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca com algumas partículas pretas e acastanhadas. Notam-se poros. É visível uma fratura diagonal que atravessa o bolo e a camada superior de preparação.  
2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 505 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 506 e A I. 507 - SEM - BSE, ampliações de 80 x e 370 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 175 a 250  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Observam-se poros e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 200 a 360  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 10 a 20  $\mu\text{m}$ .

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



## P140\_ EDS\_GESSO GROSSO

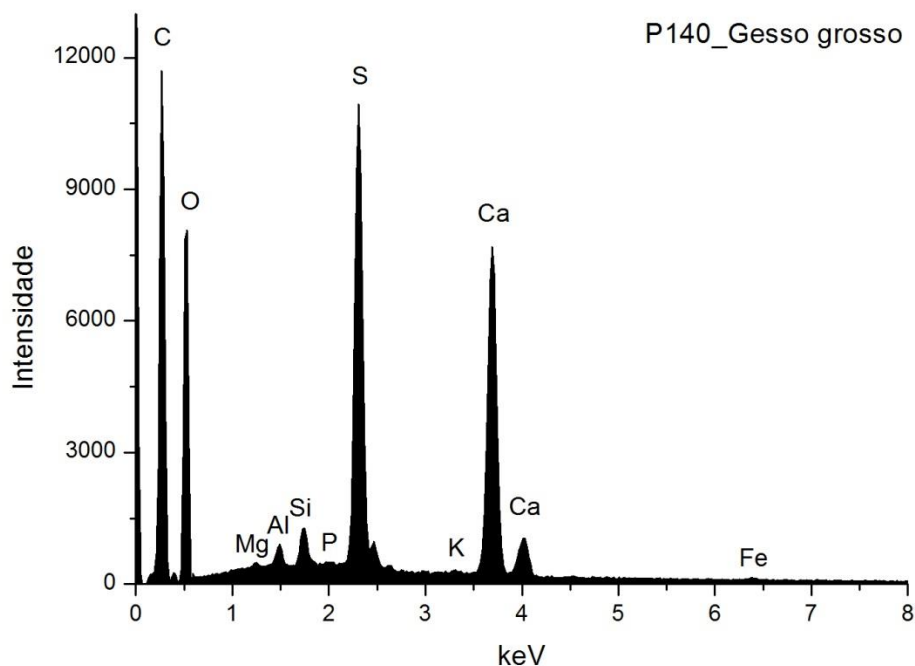


Fig. A I. 508 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Fe	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	12,82	8,94	0,59	0,38	0,11	0,13	0,29	0,11	
<b>Wt norm 100%</b>	10,39	7,24	0,48	0,30	0,09	0,11	0,23	0,09	
<b>At norm 100%</b>	3,97	3,46	0,26	0,17	0,06	0,05	0,06	0,03	1,15

Tabela A I. 208 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, tal como detetado na maioria das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## P140\_ EDS\_GESSO FINO

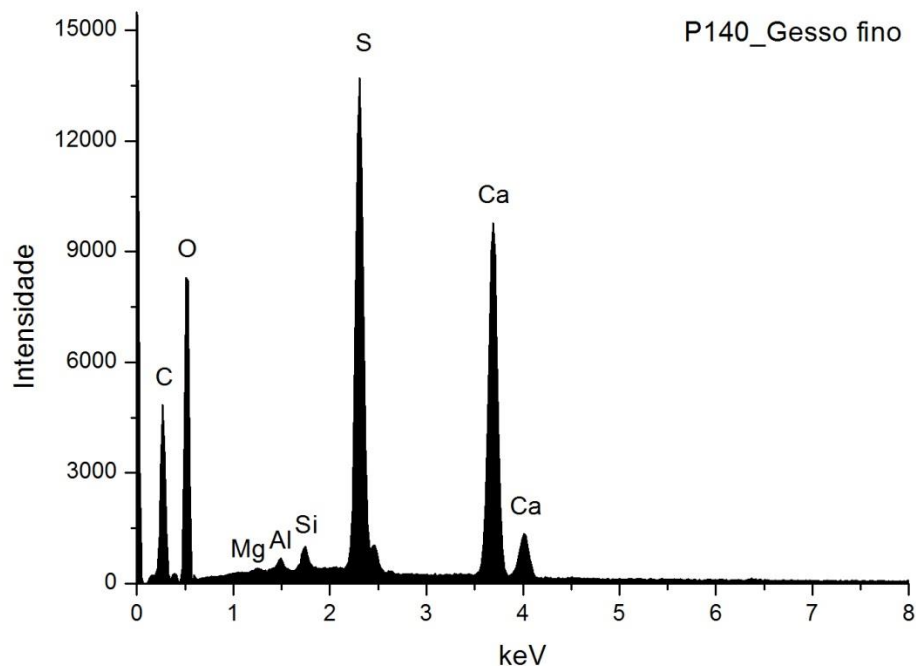


Fig. A I. 509 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,42	12,07	0,38	0,19	0,03	
<b>Wt norm 100%</b>	14,31	9,91	0,31	0,16	0,03	
<b>At norm 100%</b>	5,88	5,09	0,18	0,10	0,02	1,16

Tabela A I. 209 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

O Sr está presente na forma de sulfato, tal como detetado na maioria das camadas de sulfato de cálcio das amostras analisadas neste estudo.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## P140\_PARTÍCULA DE SULFATO DE ESTRÔNCIO NO GESSO FINO

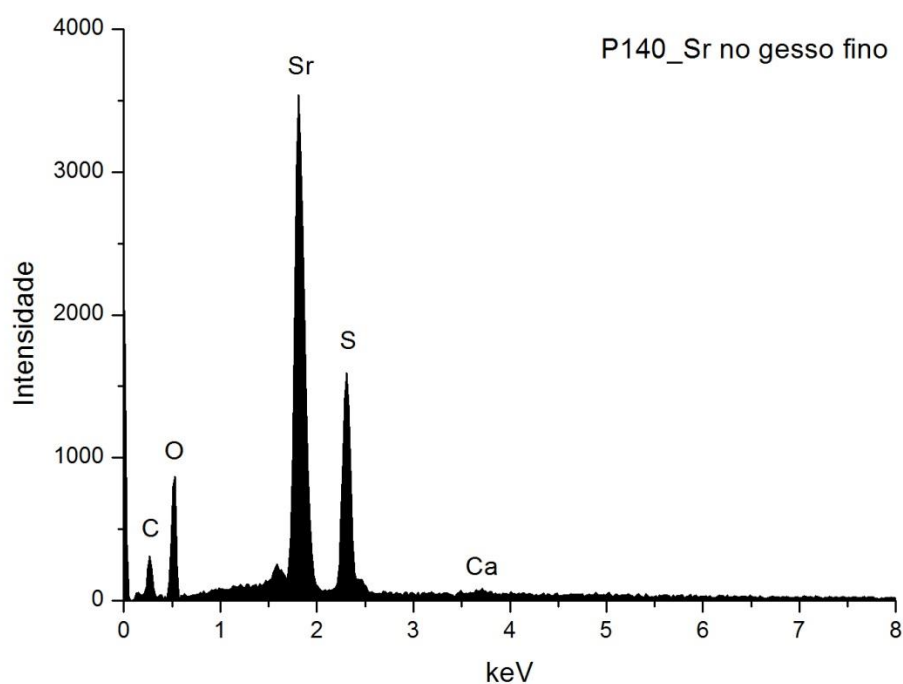


Fig. A I. 510 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula da camada de gesso fino.

	Sr	S	Ca	At norm 100% Sr/S
<b>Wt %</b>	44,41	13,74	0,70	
<b>Wt norm 100%</b>	35,59	11,01	0,56	
<b>At norm 100%</b>	8,86	7,50	0,30	1,18

Tabela A I. 210 - Tabela com os resultados da quantificação.

Evidencia-se a presença de sulfato de estrôncio, comum à maior parte das amostras analisadas.

## P140\_EDS\_BOLO

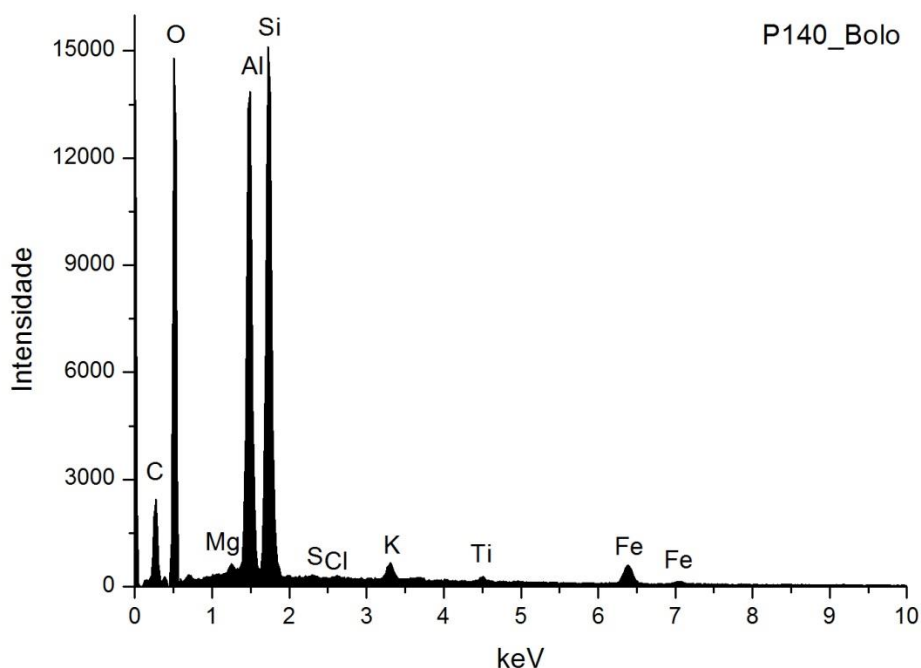


Fig. A I. 511 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	14,66	14,37	3,59	0,52	0,88	0,41	0,05	0,04	
<b>Wt norm 100%</b>	15,59	15,29	3,82	0,56	0,93	0,43	0,05	0,05	
<b>At norm 100%</b>	10,04	10,25	1,24	0,41	0,43	0,16	0,03	0,02	1,02

Tabela A I. 211 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg sugere a presença de esmectite.

## P140\_EDS\_OURO

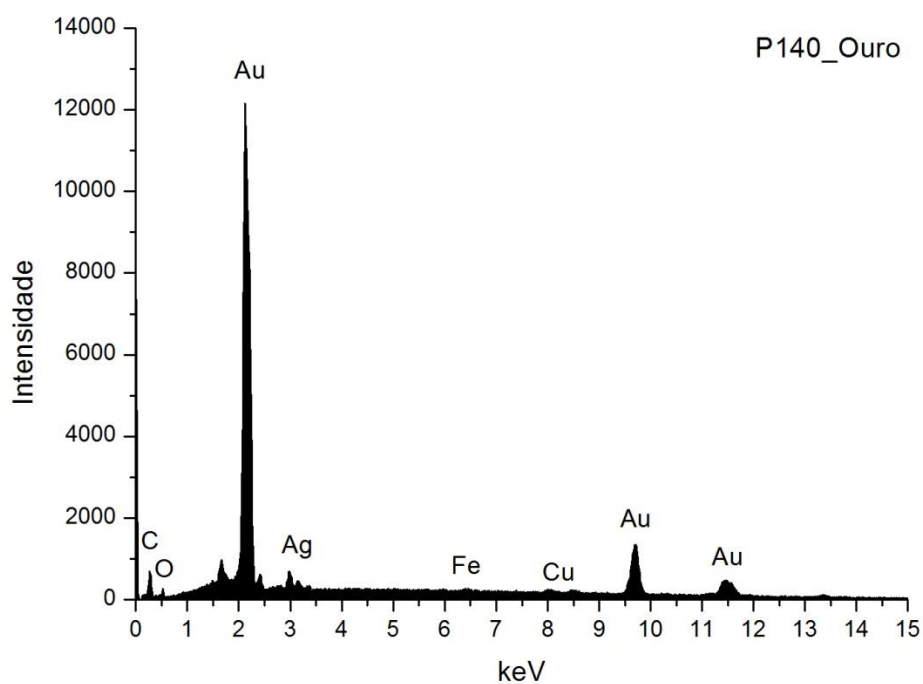


Fig. A I. 512 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	90,9	7,4	1,7	21,81

Tabela A I. 212 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## FRENDE

### IGREJA DE SANTA MARIA RETÁBULO COLATERAL, LADO DO EVANGELHO

MEADOS DO SÉC. XVIII



Fig. A I. 513

Retábulo colateral em talha dourada e policroma, em estilo barroco nacional / joanino.

Retábulo de planta reta, de corpo e tramo únicos, com nicho ladeado por dois dípteros de colunas espiraladas de capitel clássico, de gramática decorativa naturalista, com parras, uvas, folhas de acanto e aves.

As colunas assentam em plintos paralelepípedicos, decorados com enrolamento de acantos, aves, rosetas e anjos, que ladeiam painel correspondente ao nicho do retábulo, de perfil contracurvado, com moldura saliente e porta com perfil interior de perlados.

De entablamento reto e simples, com frisos de acantos, querubins e cornijas, rematadas por frontão interrompido, (possivelmente de execução posterior), ornado por volutas, aletas, acantos, rosetas com florão (domo de acanto) a rematar o ático em forma de pluma.

O estilo barroco nacional corresponde ao corpo do retábulo e o frontão ao barroco joanino. Tratar-se-á da adaptação de parte de uma estrutura retabular a um espaço mais reduzido.

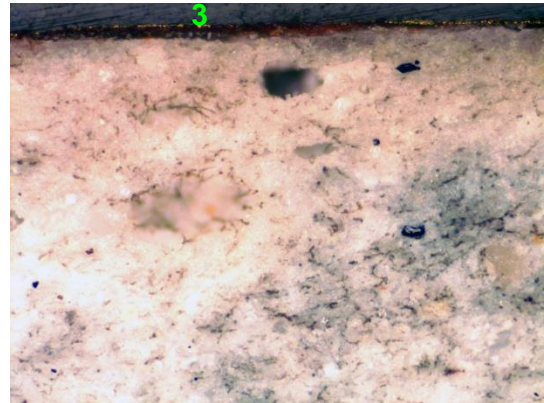
Nota-se falta de domínio técnico visível na desproporção entre os anjos e enrolamentos vegetalistas da predela e entre as aves e os restantes elementos decorativos (parras e uvas) das colunas.

## P116\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



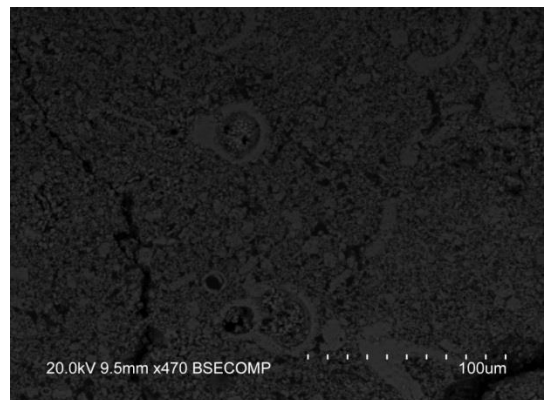
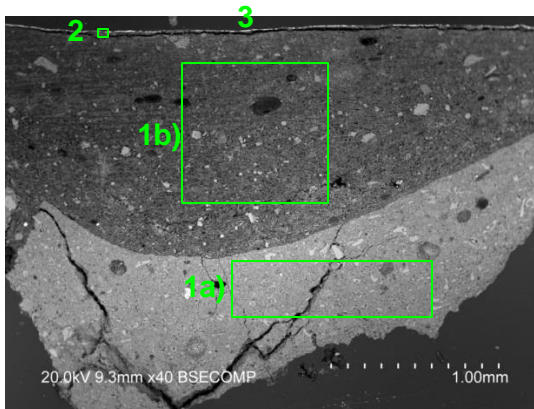
**Fig. A I. 514 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca com partículas pretas. Observam-se poros.
- 2 – Camada de bolo de cor vermelha.



**Fig. A I. 515 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 516 e A I. 517 - SEM - BSE, ampliação de 40 x e 470 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre a camada inferior à base de carbonato de cálcio e a camada superior à base de sulfato de cálcio:

- 1a) – Camada de carbonato de cálcio, compacta, de partículas de dimensão reduzida, identificável através da presença de cocólitos. Espessura de 53 a 1000  $\mu\text{m}$ .
- 1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio da forma diidratada (gesso fino). Camada relativamente heterogênea, com poros e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 530 a 1300  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

- 2 – A reduzida espessura da camada, entre 5 e 10  $\mu\text{m}$ , não permite avaliar as características das partículas nem a sua maior ou menor homogeneidade.

- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.



## P116\_EDS\_CARBONATO DE CALCIO

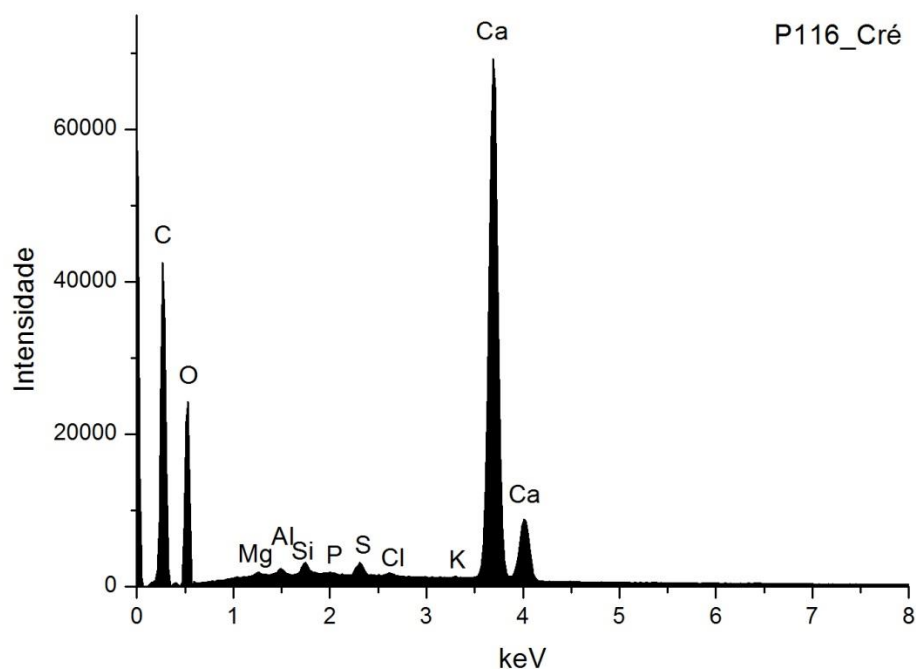


Fig. A I. 518 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	K	Al	Mg	Cl	P	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	32,41	0,38	0,30	0,22	0,18	0,17	0,15	0,06	
<b>Wt norm 100%</b>	26,51	0,31	0,24	0,18	0,15	0,14	0,12	0,05	
<b>At norm 100%</b>	11,11	0,16	0,15	0,08	0,09	0,10	0,06	0,03	68,48

Tabela A I. 213 - Tabela com os resultados da quantificação.

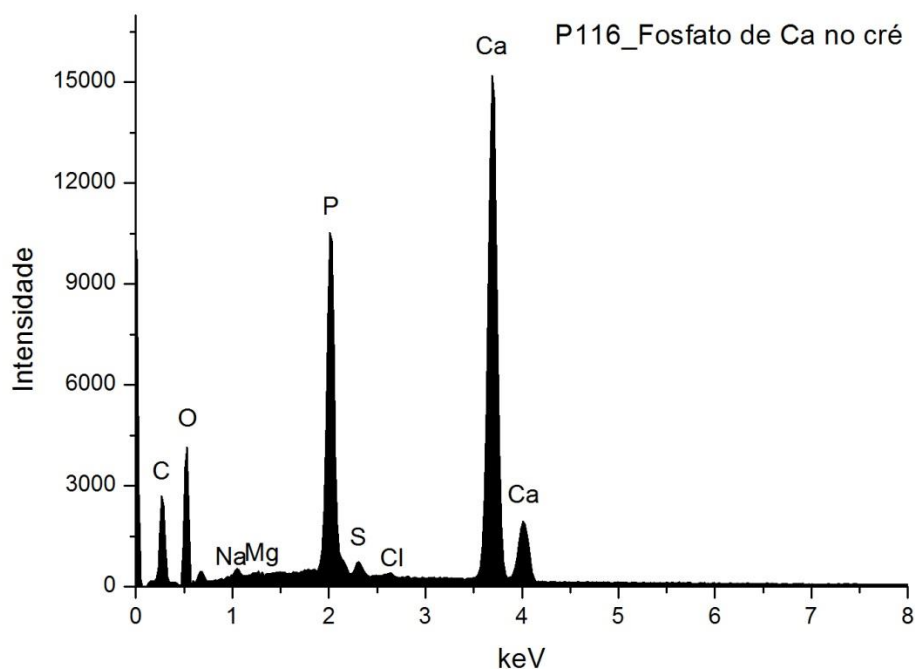
A concentração de Ca sugere que terá sido usado carbonato de cálcio como componente principal nesta primeira camada de preparação.

A presença de S poderá indicar a presença de Ca também na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.



# **P116\_EDS\_PARTICULA DE FOSFATO DE CALCIO NO CARBONATO DE CALCIO**



**Fig. A I. 519 - Espectro de EDS recolhido de uma partícula detetada na primeira camada de preparação à base de carbonato de cálcio.**

	Ca	P	Na	S	Mg	Cl
<b>Wt %</b>	33,37	12,20	0,83	0,56	0,32	0,20
<b>Wt norm 100%</b>	30,76	11,25	0,76	0,52	0,29	0,19
<b>At norm 100%</b>	14,75	6,98	0,64	0,31	0,23	0,10

**Tabela A I. 214 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A elevada concentração de P sugere a existência de fosfato de cálcio.

## P116\_EDS\_SULFATO DE CALCIO

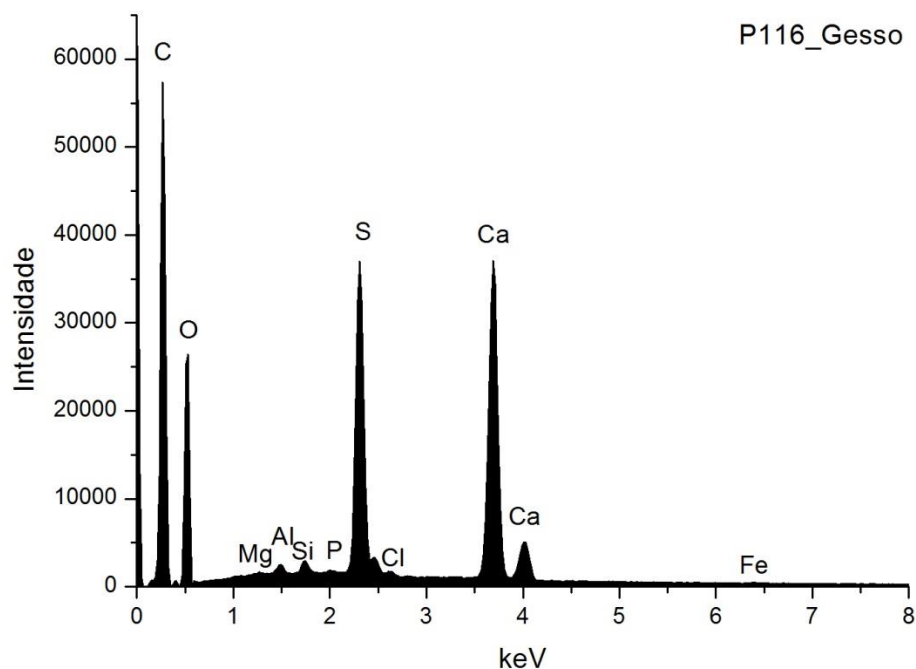


Fig. A I. 520 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

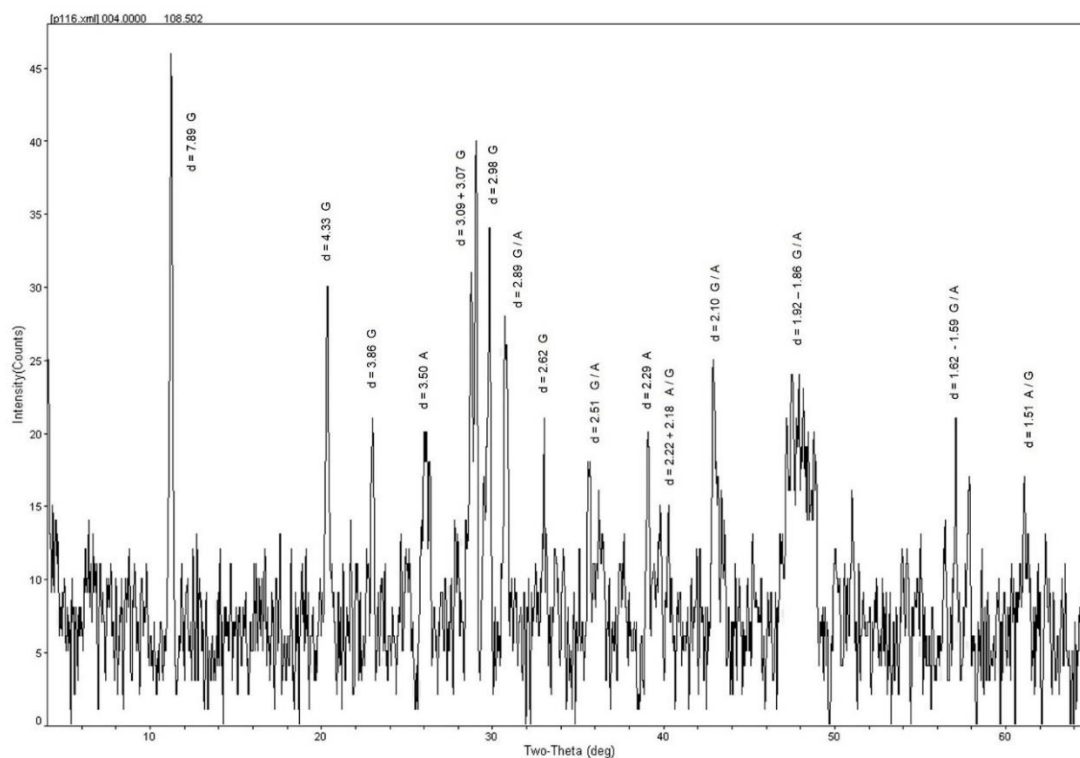
	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Fe	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	14,80	7,70	0,19	0,16	0,02	0,06	0,10	0,14	
<b>Wt norm 100%</b>	10,78	5,61	0,14	0,124	0,02	0,04	0,07	0,10	
<b>At norm 100%</b>	3,98	2,59	0,07	0,06	0,01	0,02	0,02	0,04	1,54

Tabela A I. 215 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o sulfato de cálcio é o componente principal. O Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## P116\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 521 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G) e anidrite (A). A calcite detetada através das análises de EDS e da observação através da imagem de SEM da forma e tamanho das partículas observadas da camada de base não foi identificada através do difratograma recolhido da base da amostra, o que poderá dever-se à perda da camada de base no fragmento analisado por XRD.

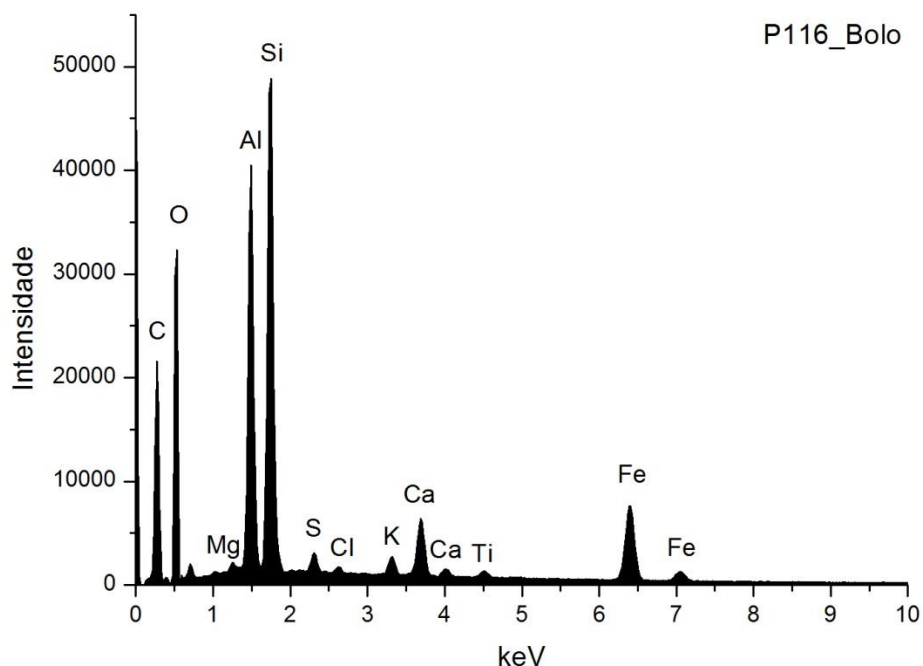


Fig. A I. 522 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	8,07	7,24	7,64	0,06	0,43	2,05	0,33	0,28	0,04	
<b>Wt norm 100%</b>	9,62	8,64	9,12	0,07	0,51	2,44	0,40	0,34	0,05	
<b>At norm 100%</b>	5,73	5,36	2,73	0,05	0,22	1,02	0,14	0,18	0,02	0,93

Tabela A I. 216 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou de feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

A concentração de Ca sugere que além de estar presente na forma de sulfato, o Ca poderá integrar a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A proporção de Fe sugere que este elemento estará presente também na estrutura de um pigmento vermelho de Fe, provavelmente um óxido.

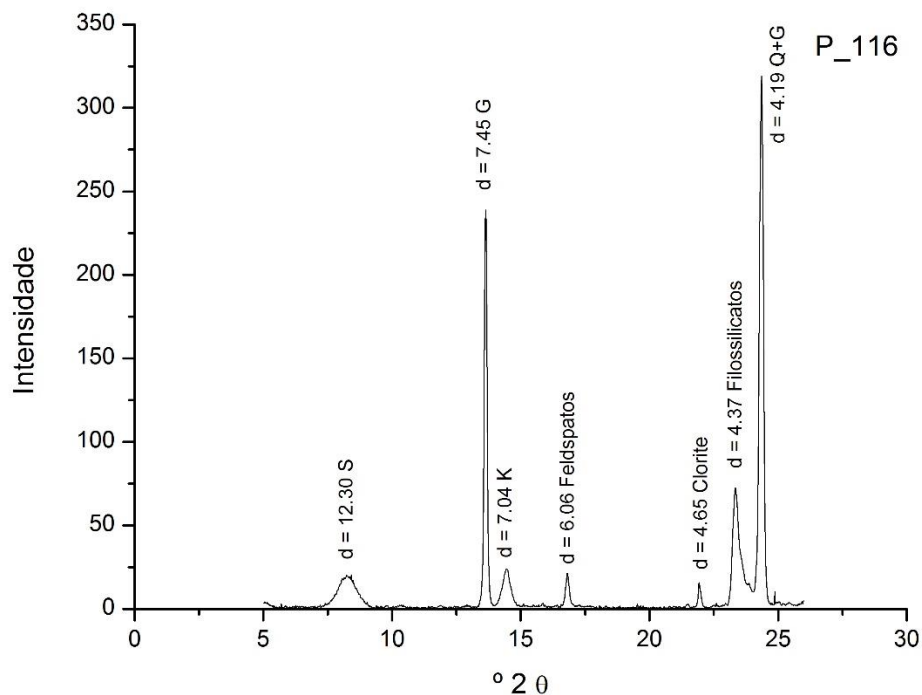


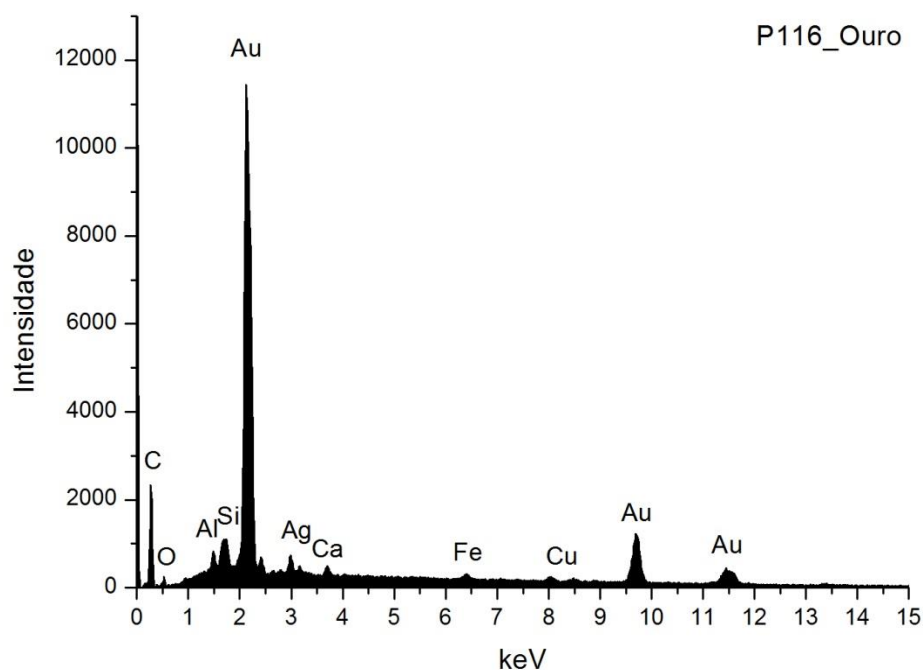
Fig. A I. 523 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ESMECTITE	CLORITE
	61	24	15

Tabela A I. 217 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), esmectite (S) e clorite. Não foi detetada ilite, pelo que o teor de potássio deverá estar relacionado sobretudo com a presença de feldspato potássico, associado aos minerais argilosos na composição do bolo. Também associado à composição do bolo identifica-se quartzo (Q). O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P116\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 524 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	91,1	7,5	1,4	21,87

**Tabela A I. 218 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

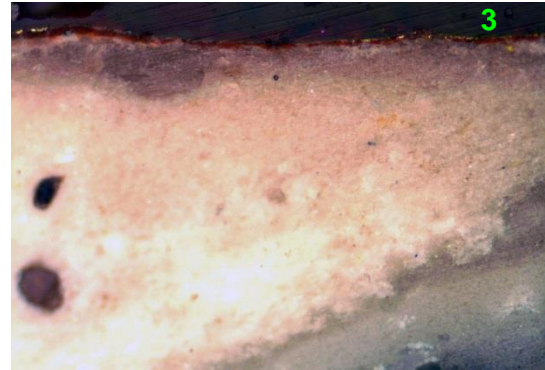
Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## P122\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



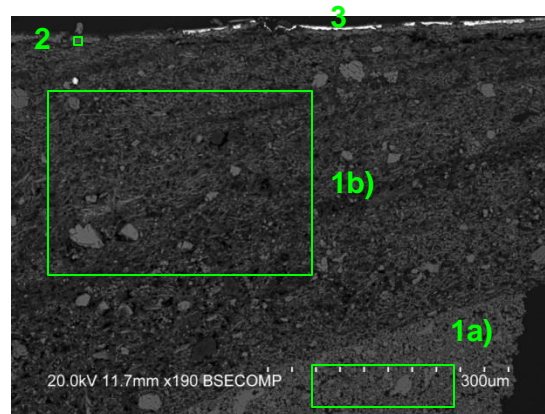
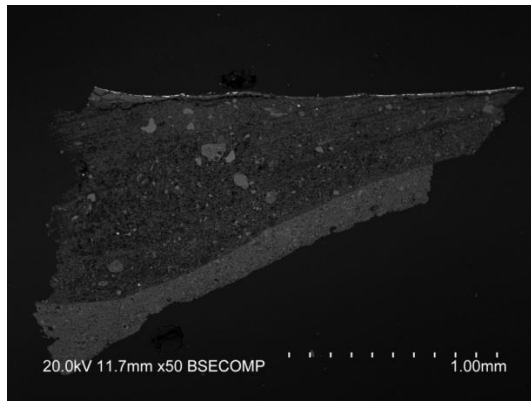
**Fig. A I. 525 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca.
- 2 – Camada de bolo de cor vermelha.



**Fig. A I. 526 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 527 e A I. 528 - SEM - BSE, ampliação de 50 x e 190 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre a camada inferior à base de carbonato de cálcio e a camada superior à base de sulfato de cálcio:

1a) – Camada de carbonato de cálcio, compacta, de partículas de dimensão reduzida, identificável através da presença de cocólitos. Espessura de 100 a 300 µm.

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio da forma diidratada (gesso fino). Camada relativamente heterogênea, com algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 400 a 900 µm.

As partículas mais brilhantes dispersas na camada de sulfato de cálcio são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – A reduzida espessura da camada, de entre 5 e 10 µm, não permite avaliar as características das partículas nem a sua maior ou menor homogeneidade.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P122\_EDS\_CARBONATO DE CÁLCIO

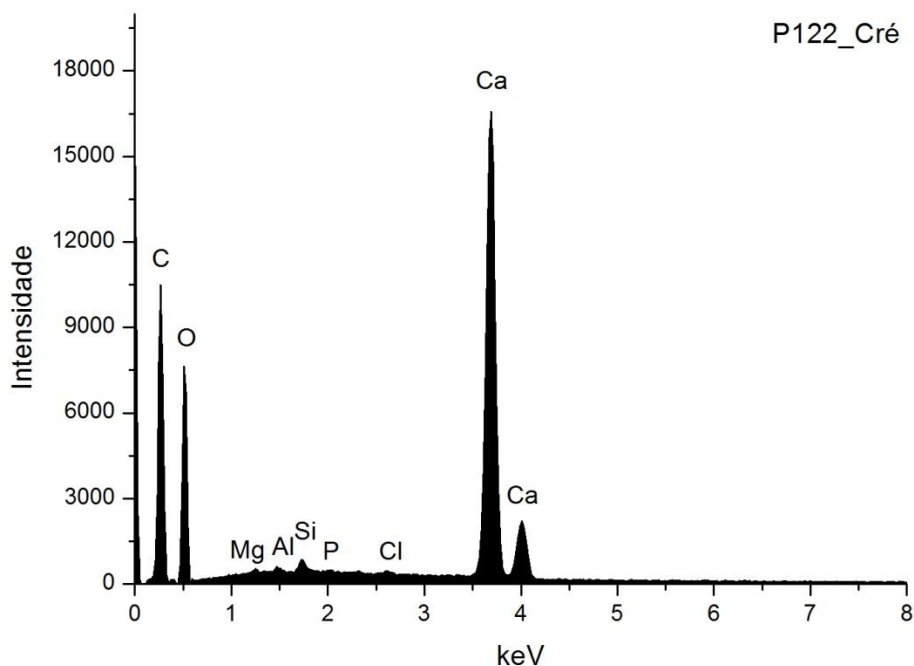


Fig. A I. 529 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	Si	Mg	Al	Cl	P
<b>Wt %</b>	30,05	0,25	0,13	0,09	0,08	0,03
<b>Wt norm 100%</b>	23,91	0,20	0,10	0,08	0,06	0,02
<b>At norm 100%</b>	9,84	0,12	0,07	0,05	0,03	0,01

Tabela A I. 219 - Tabela com os resultados da quantificação.

A concentração de Ca sugere que terá sido usado carbonato de cálcio nesta primeira camada de preparação.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.



## P122\_EDS\_SULFATO DE CALCIO

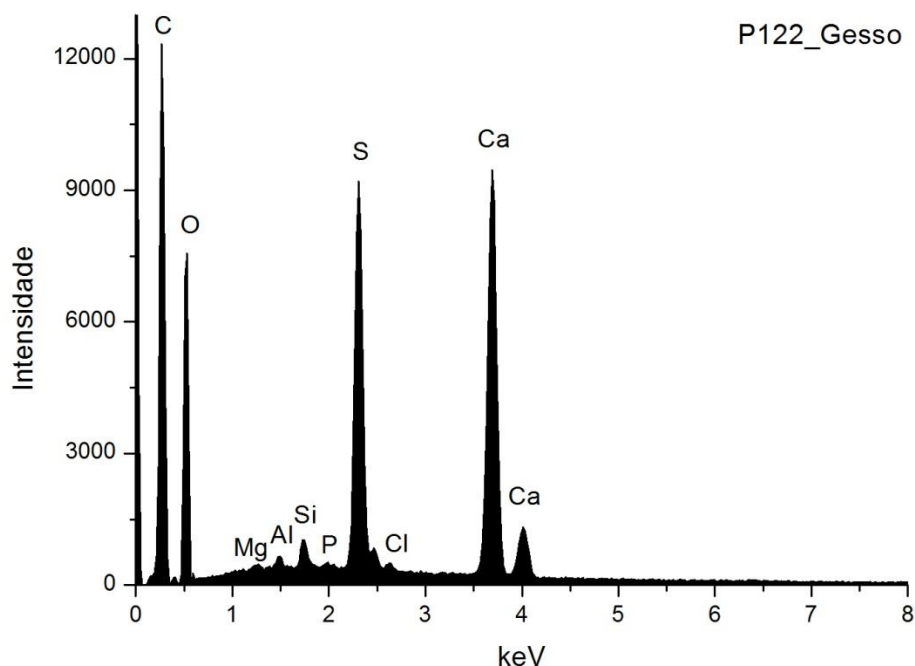


Fig. A I. 530 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	P	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	15,76	7,85	0,42	0,19	0,12	0,10	0,24	
<b>Wt norm 100%</b>	11,36	5,66	0,30	0,14	0,09	0,07	0,17	
<b>At norm 100%</b>	4,26	2,65	0,16	0,08	0,05	0,04	0,07	1,61

Tabela A I. 220 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos, como quartzo e minerais argilosos, e fosfato de cálcio.

## P122\_EDS\_BOLO

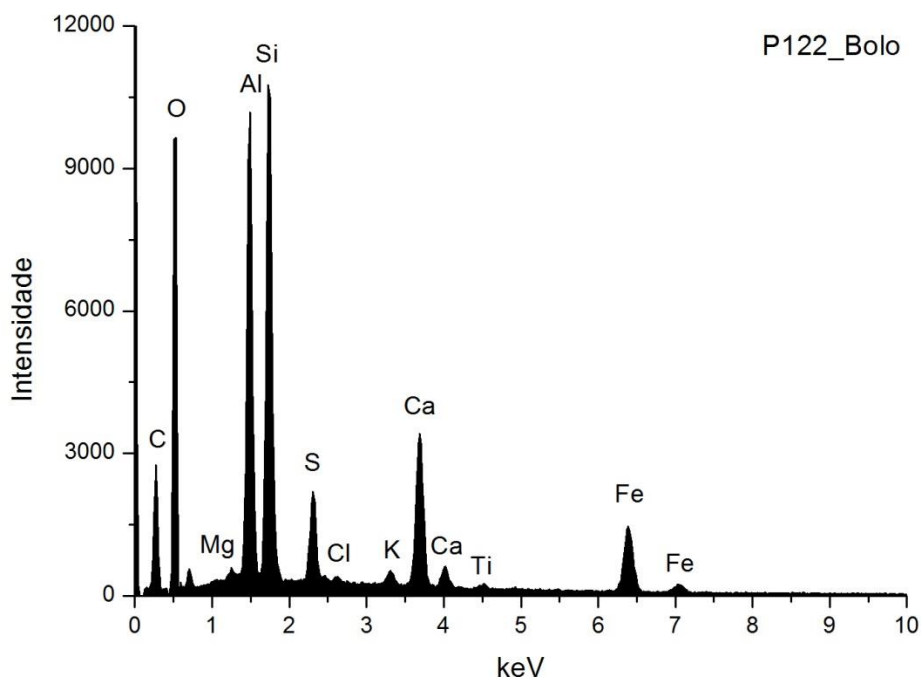


Fig. A I. 531 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	9,86	10,36	8,2	0,39	0,55	6,81	0,29	2,36	0,19	
<b>Wt norm 100%</b>	9,81	10,31	8,15	0,39	0,55	6,77	0,28	2,35	0,19	
<b>At norm 100%</b>	6,46	7,07	2,70	0,29	0,26	3,12	0,11	1,35	0,10	1,09

Tabela A I. 221 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite.

A concentração de Ca sugere que além de estar presente na forma de sulfato, o Ca poderá integrar a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A proporção de Fe sugere que este elemento estará presente também na estrutura de um pigmento vermelho de Fe, provavelmente um óxido.

## P122\_EDS\_OURO

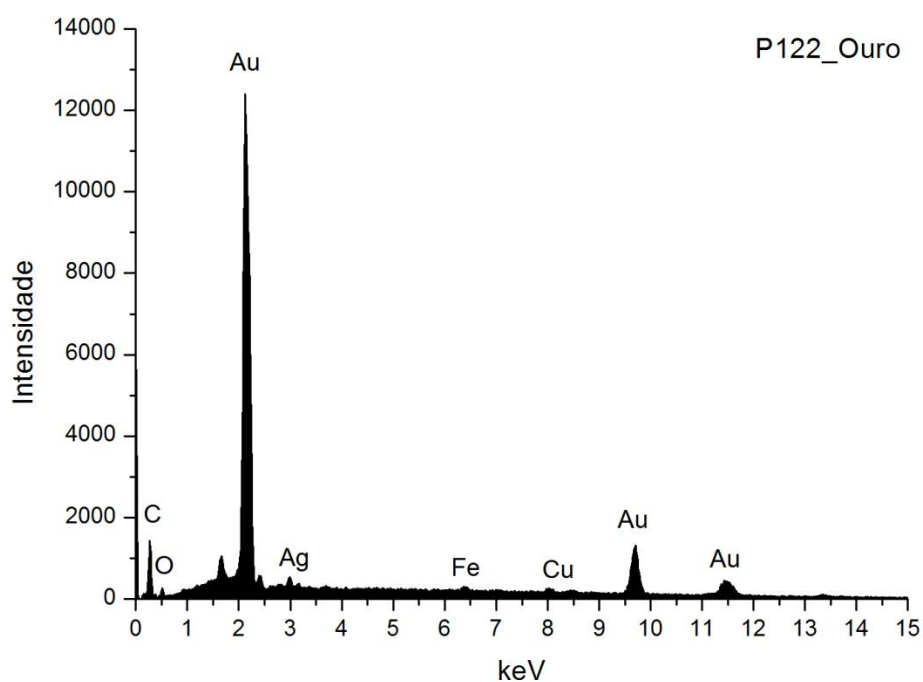


Fig. A I. 532 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	94,3	4,3	1,4	22,63

Tabela A I. 222 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## CAMPELO

### IGREJA DE SANTO SANTO ANTÓNIO RETÁBULO

SEGUNDA METADE DO SÉC. XVIII



Fig. A I. 533

Retábulo em talha dourada e policromada, de estilo barroco joanino.

Estrutura de planta reta, com um corpo e três tramos definidos por quatro pilastras (estípites), decoradas por meninos, concheados e enrolamentos assentes sobre predela com quatro plintos galbados, apainelados, de decoração vegetalista. Ao centro, sacrário embutido e emoldurado por acantos e vieira, com porta decorada com cruz e acantos. O tramo central ultrapassa o entablamento e apresenta trono de três degraus, com o segundo ligeiramente galbado, de decoração pouco exuberante, sobre o qual foi colocada a imagem do orago da igreja, Santo António com o Menino. Remata em arco abatido, ladeado por dois meninos que seguram drapeado que sai da sanefa e cai sobre a boca de cena.

Os tramos laterais apresentam duas mísulas bolbosas e remate em arco com baldaquino ornado por enrolamentos e falsos lambrequins, com drapeados pendentes a abrir em boca de cena.

Mesa de altar paralelepípedica, com frontal de sanefa e sebastos, sem douramento. Apresenta no arco frontão interrompido pelo tramo principal, em arco abatido (ou em asa de cesto), com sanefa, aletas, dois meninos e frontões de volutas e enrolamentos nos tramos secundários. Este elemento de remate é decorado com aletas, lambrequins, sanefas e drapeados com borlas.

Em todo o conjunto é perceptível a preocupação na criação de equilíbrio, movimento e na execução do entalhe, nem sempre conseguidos como se verifica no caso das mísulas bolbosas e dos degraus do trono.



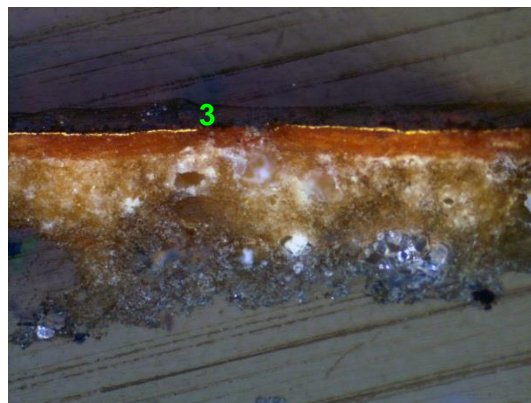
## P123\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 534 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

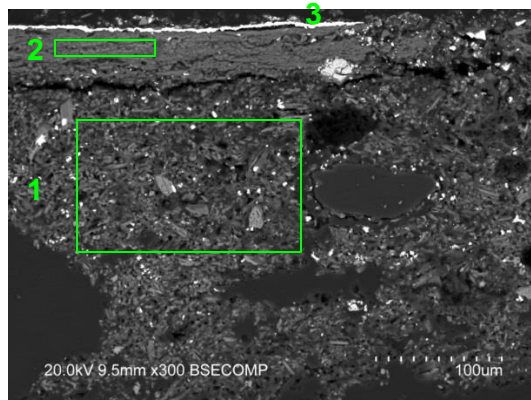
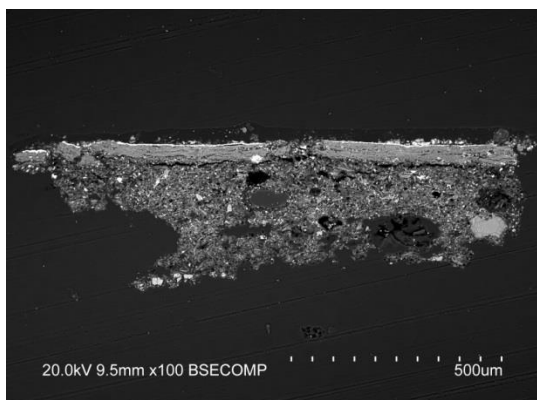
1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea, com algumas partículas pretas. O tom acastanhado poderá dever-se a impregnação por substância filmogênea usada em intervenção posterior ao original.

2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 535 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 536 e A I. 537 - SEM - BSE, ampliações de 80 x e 300 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas a forma diidratada (gesso fino). Camada relativamente heterogênea. Observam-se poros e partículas de maior dimensão. Espessura de 175 a 275  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura de 25 a 50  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P123\_EDS\_ PREPARAÇÃO BRANCA

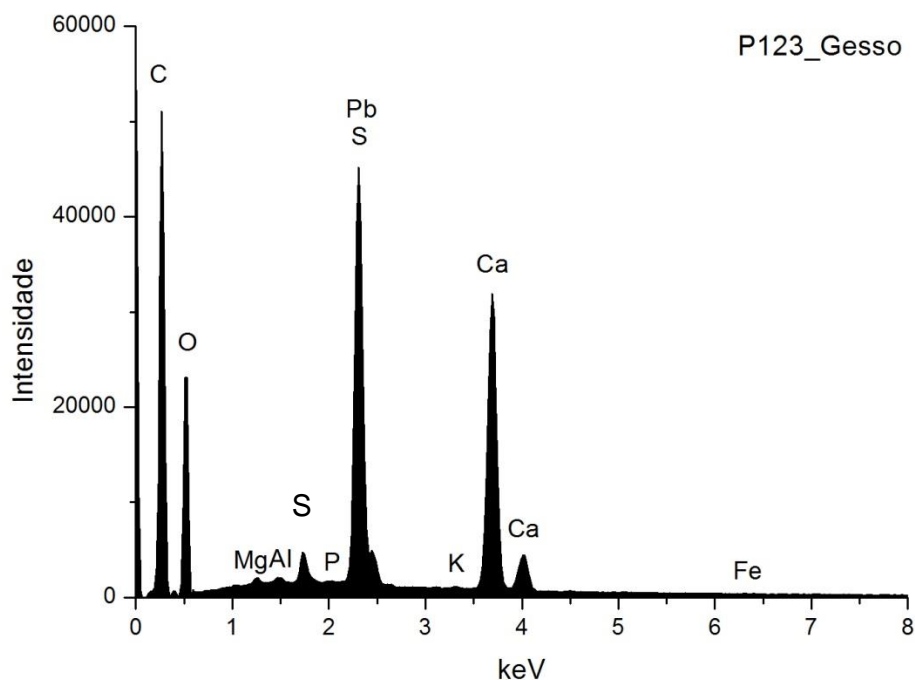


Fig. A I. 538 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Pb	Al	Si	Mg	P	Fe	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	14,08	9,16	1,22	0,08	0,48	0,13	0,008	0,04	0,05	
<b>Wt norm 100%</b>	13,02	8,48	1,13	0,07	0,45	0,12	0,007	0,04	0,04	
<b>At norm 100%</b>	5,08	4,13	0,09	0,04	0,25	0,07	0,004	0,01	0,02	1,23

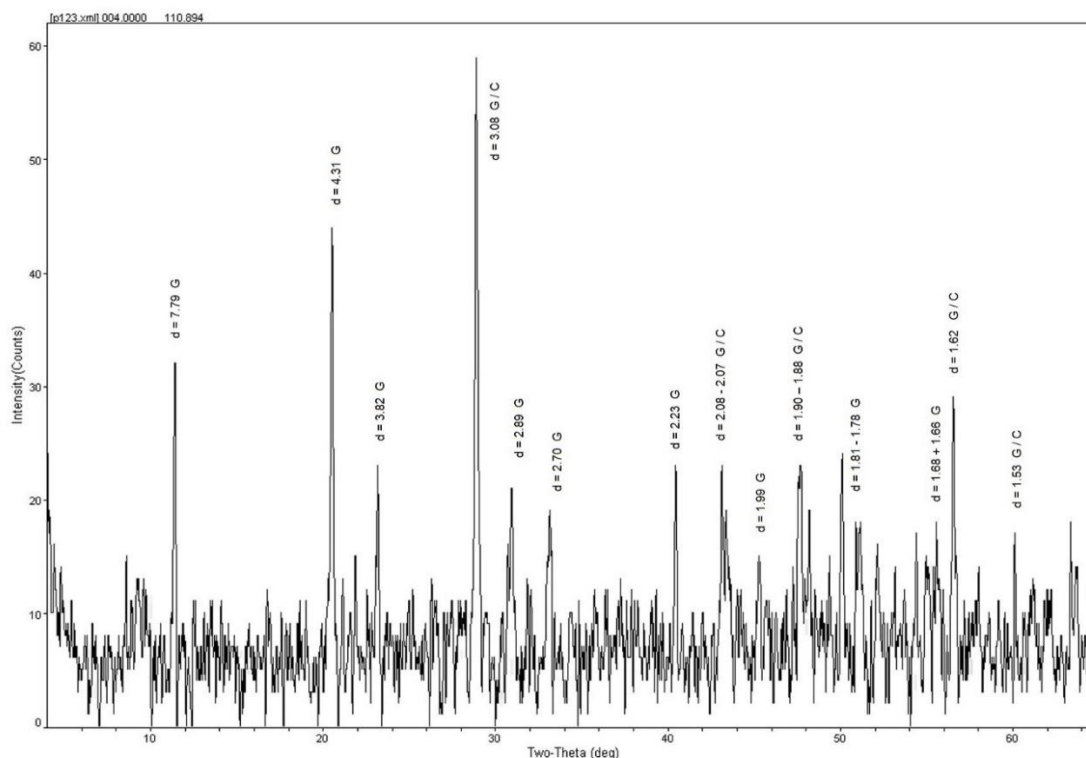
Tabela A I. 223 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A presença de Pb pode ter origem na camada cromática adjacente ao ponto de onde foi recolhida a amostra.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## P123\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 539 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G) e calcite (C), o que sugere que terá sido usada apenas a forma diidratada tal como sugerido pela forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite, cuja presença é sugerida pelos resultados de EDS, estará presente sob a forma de impureza.



## P123\_EDS\_BOLO

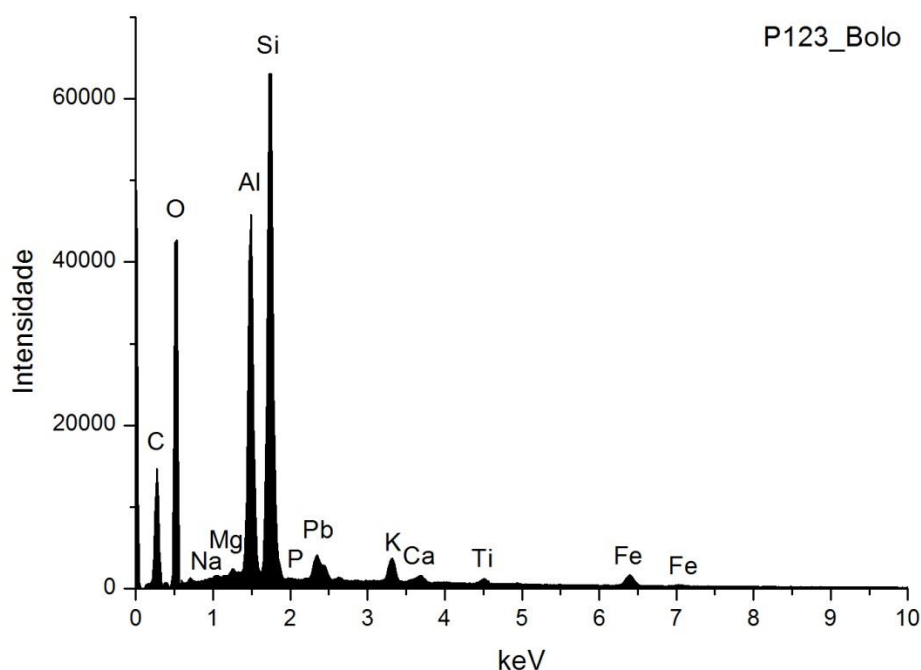


Fig. A I. 540 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Pb	Mg	K	Ca	Na	Ti	P	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	13,63	10,31	1,74	2,07	0,35	1,17	0,37	0,27	0,43	0,008	
<b>Wt norm 100%</b>	14,95	11,30	1,91	2,27	0,39	1,28	0,41	0,30	0,47	0,008	
<b>At norm 100%</b>	9,20	7,24	0,59	0,19	0,28	0,57	0,18	0,23	0,17	0,005	0,79

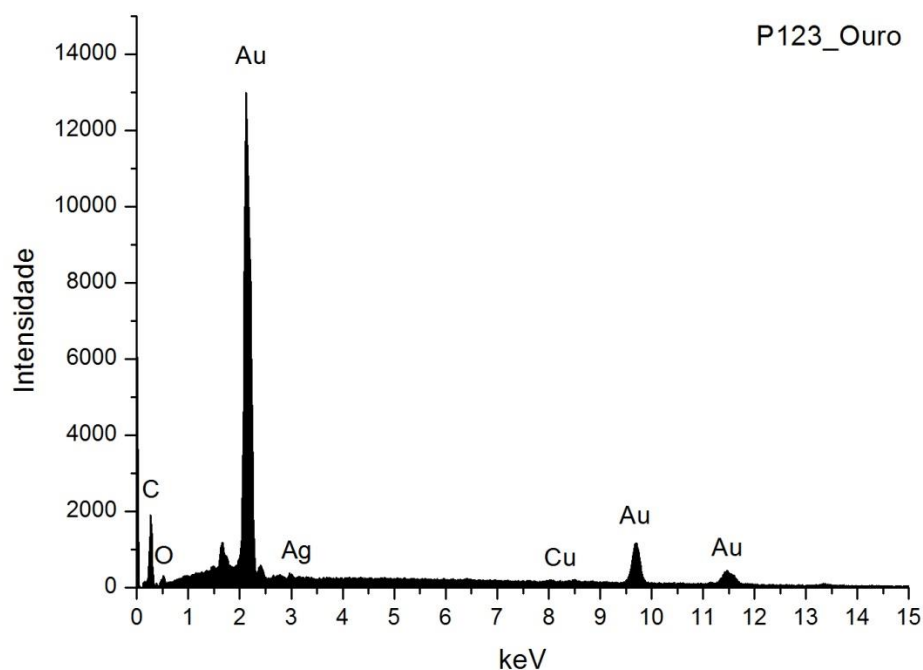
Tabela A I. 224 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase.

O Ca poderá também integrar a estrutura de outros minerais como carbonatos.

A presença de Pb pode ter origem na camada cromática adjacente ao ponto de onde foi recolhida a amostra.

## P123\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 541 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	97,3	1,6	1,1	23,35

**Tabela A I. 225 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## P128\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



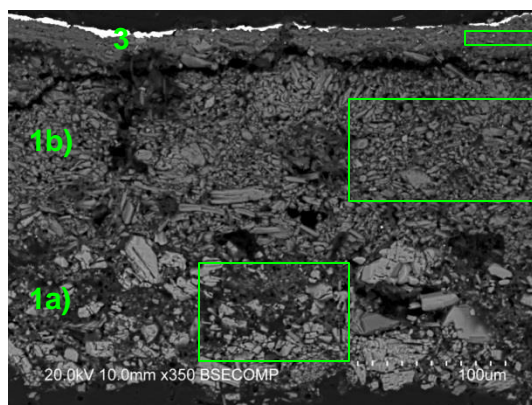
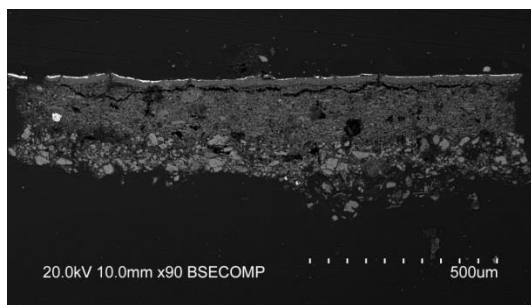
**Fig. A I. 542 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca acastanhada, provavelmente impregnada por substância filmogénea usada em intervenção posterior ao original. Granulometria heterogénea  
2 – Camada de bolo de cor laranja.



**Fig. A I. 543 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 544 e A I. 545 - SEM - BSE, ampliações de 90 x e 350 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino. Observa-se ainda uma linha de fratura que separa a camada de bolo da preparação branca subjacente, provavelmente resultante da degradação da estrutura devido a variações de humidade:

1 a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 75 a 180 µm.

1 b) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Camada relativamente homogénea, embora se observem vazios. Espessura de 100 a 150 µm.

A partícula brilhante que se observa do lado esquerdo é de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea, embora se visualizem algumas partículas de maior dimensão com diferente orientação. Espessura de 15 a 25  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P128\_EDS\_GESSO GROSSO

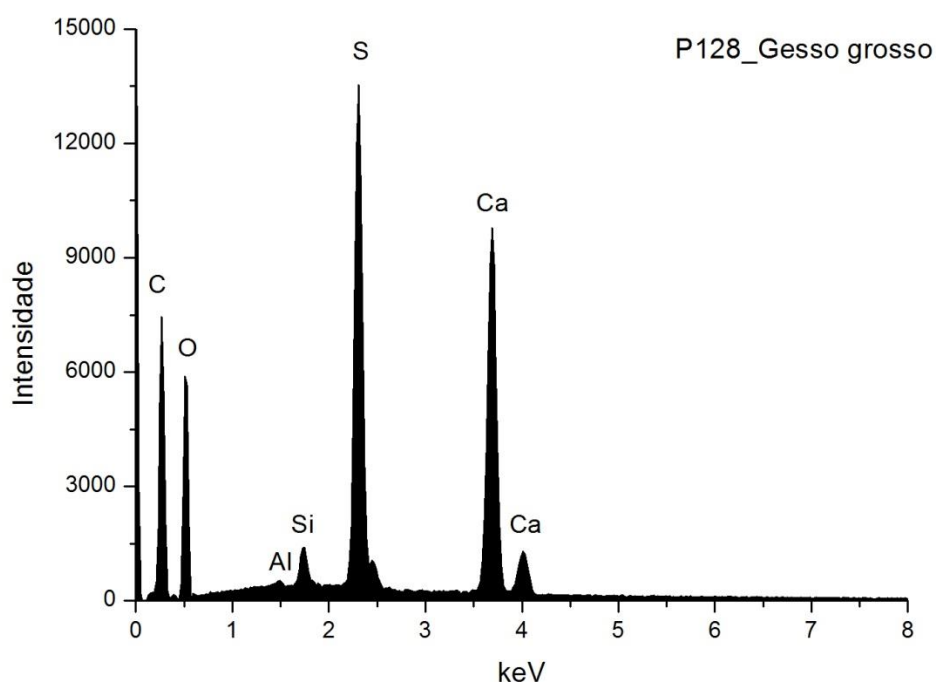


Fig. A I. 546 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	18,39	11,98	0,76	0,10	
<b>Wt norm 100%</b>	14,26	9,28	0,59	0,08	
<b>At norm 100%</b>	5,62	4,58	0,33	0,05	1,23

Tabela A I. 226 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## P128\_ EDS\_GESSO FINO

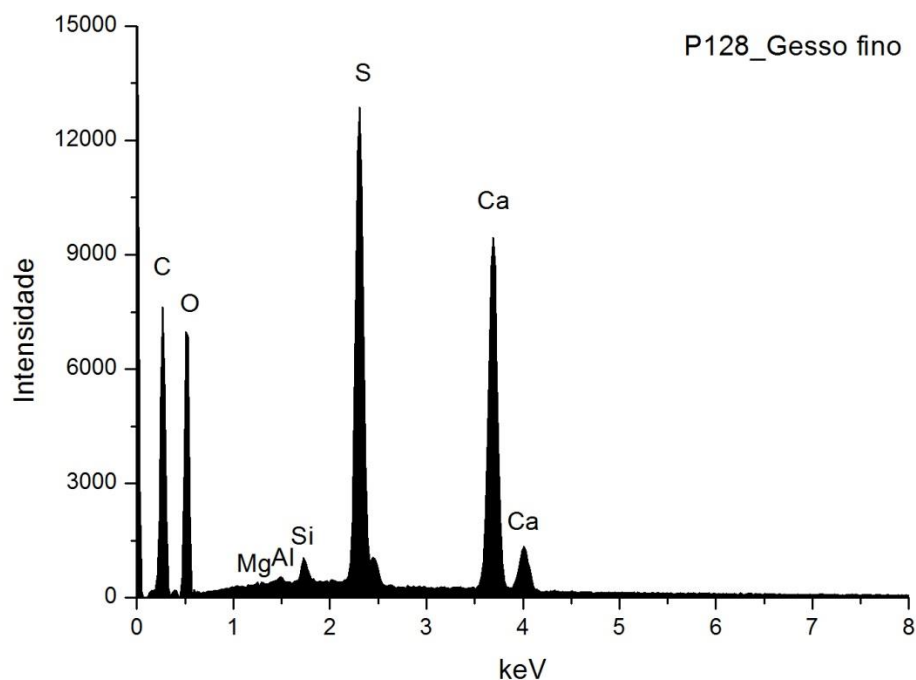


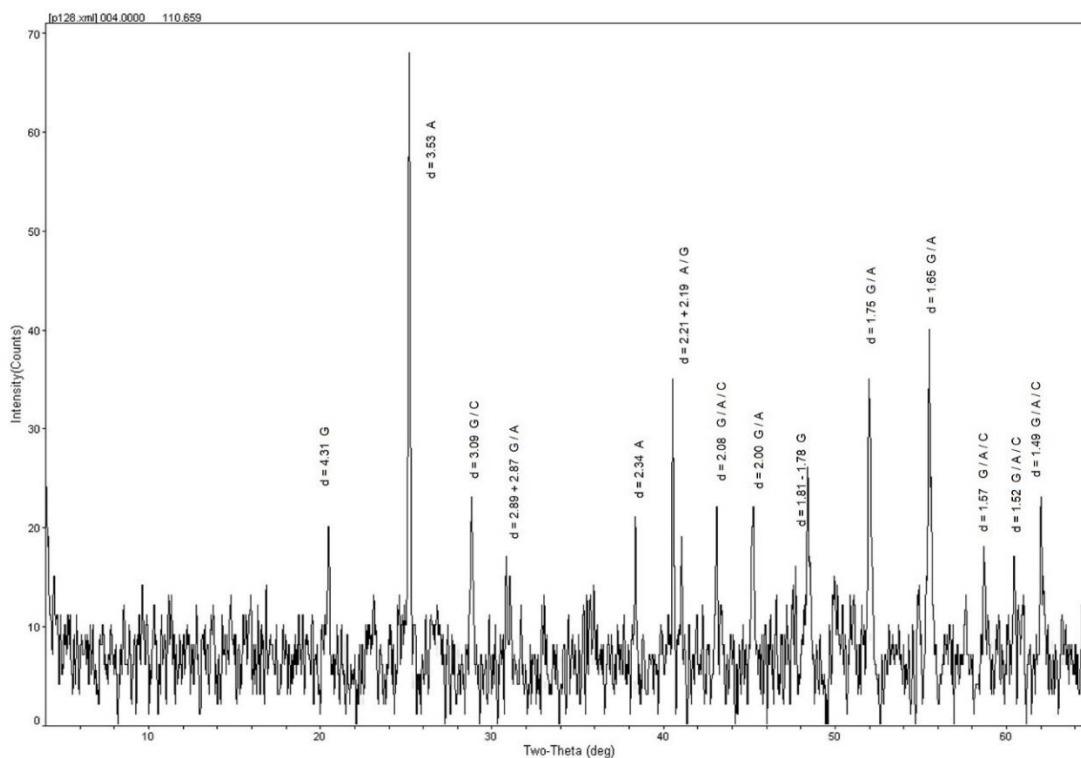
Fig. A I. 547 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,61	11,49	0,42	0,10	0,03	
<b>Wt norm 100%</b>	13,08	8,53	0,31	0,08	0,02	
<b>At norm 100%</b>	5,13	4,18	0,17	0,04	0,01	1,23

Tabela A I. 227 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos. Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos

## P128\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 548 - Difratograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

## P128\_ EDS\_BOLO

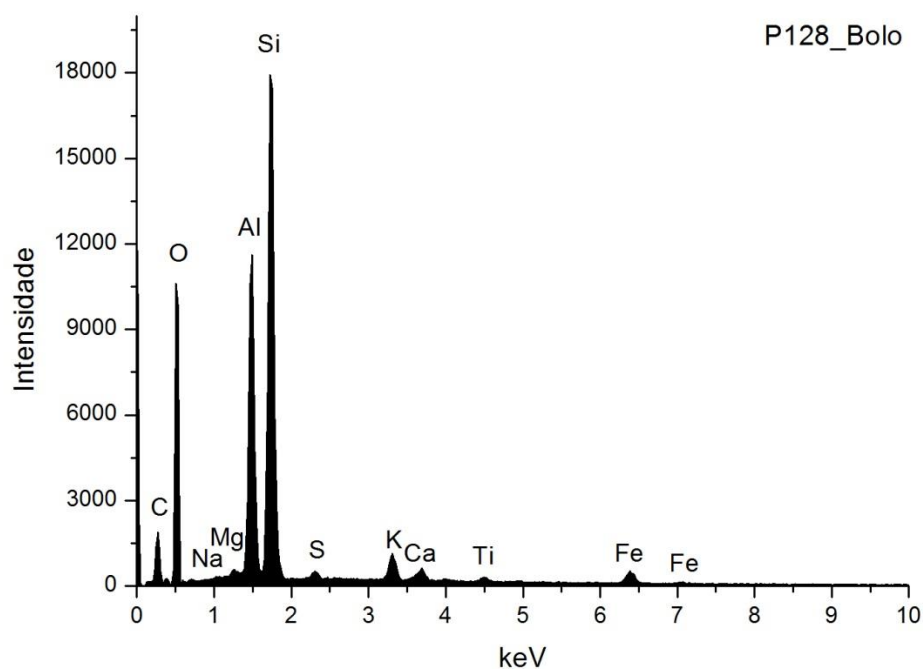


Fig. A I. 549 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	18,96	12,75	2,33	0,44	1,77	1,02	0,18	0,61	0,47	
<b>Wt norm 100%</b>	20,91	14,06	2,56	0,48	1,95	1,12	0,20	0,68	0,51	
<b>At norm 100%</b>	13,93	9,76	0,86	0,37	0,93	0,52	0,17	0,26	0,30	0,70

Tabela A I. 228 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.



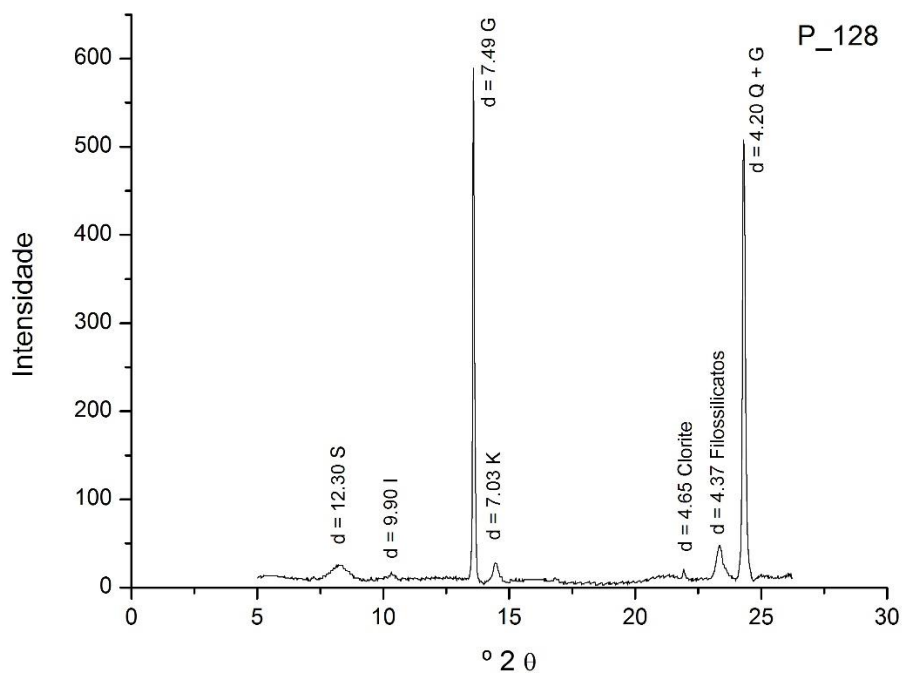


Fig. A I. 550 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE	CLORITE
	43	13	35	9

Tabela A I. 229 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I), esmectite (S) e clorite. Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P128\_ EDS\_OURO

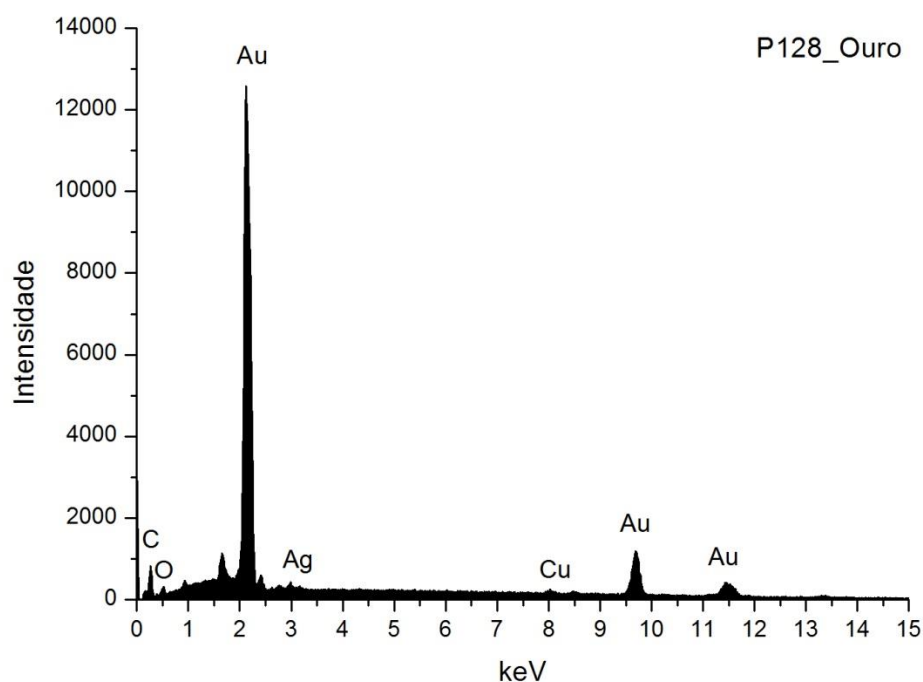


Fig. A I. 551 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	97,1	1,8	1,1	23,31

Tabela A I. 230 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## SANTA MARIA DOURO

### CAPELA DE SÃO JOSÉ RETÁBULO

PRIMEIRA METADE DO SÉC. XVIII



Fig. A I. 552

Estilo barroco nacional.

Retábulo em talha dourada e policromada, de planta reta, de um corpo e um tramo definido por duas colunas de espiras com capitel clássico, decoradas por pânpanos, aves e anjos, ladeadas por duas pilastras exteriores de fuste decorado com elementos fitomórficos. As colunas assentam sobre dois plintos de acantos que ladeiam um painel retangular de decoração idêntica.

O nicho apresenta arco de volta perfeita com mísula e moldura de acantos.

Sobre o entablamento, no remate da estrutura, assenta um falso frontão semicircular (provavelmente resultante de adaptação posterior), encimado por florão de acantos.

A predela é paralelepípedica, com frontal apainelado e cartela central que apresenta sete estrelas e crescente lunar, rodeada por acantos (referência à Imaculada Conceição).

Provavelmente este retábulo resultará de uma adaptação de elementos de diferentes estruturas retabulares a um espaço diferente da origem.

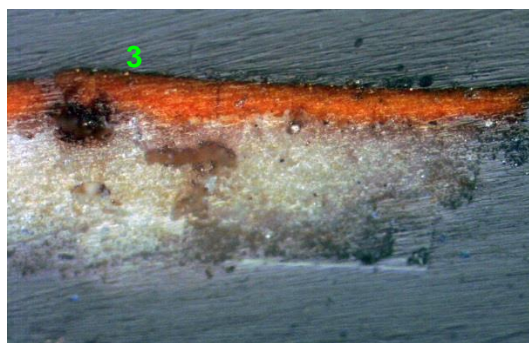
Em todos os elementos estruturais é visível a falta de proporção entre os diferentes elementos decorativos.

## P108\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



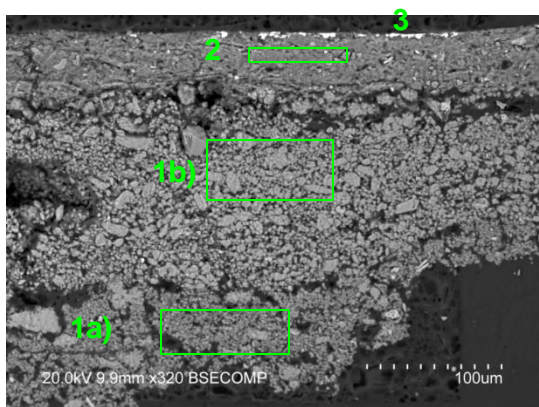
**Fig. A I. 553 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca, com áreas acastanhadas e partículas pretas.  
2 – Camada de bolo de cor vermelha alaranjada.



**Fig. A I. 554 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Fig. A I. 555 - SEM - BSE, ampliações de 320 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso parecem poder distinguir-se duas camadas de sulfato de cálcio:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere uma mistura de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso) e diidratado (gesso fino). Espessura de 75 a 85 µm.

1b) – Camada de sulfato de cálcio com características semelhantes à anterior. Espessura de 100 a 160 µm.

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea. Espessura de 30 a 50 µm.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P108\_EDS\_GESSO INFERIOR

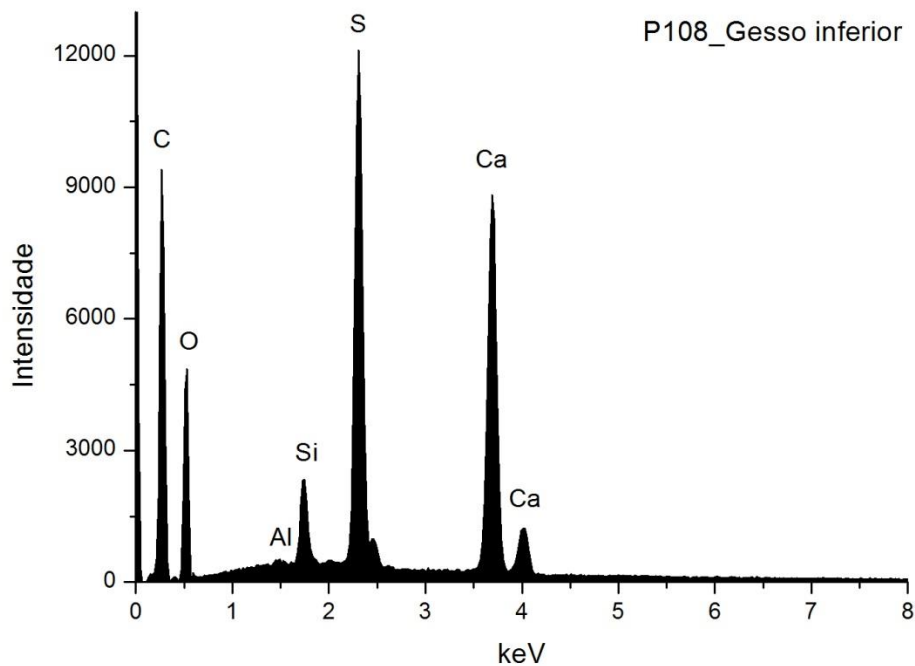


Fig. A I. 556 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	15,01	10,72	1,47	0,10	
Wt norm 100%	12,26	8,75	1,20	0,09	
At norm 100%	4,66	4,16	0,65	0,05	1,12

Tabela A I. 231 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

# P108\_EDS\_GESSO SUPERIOR

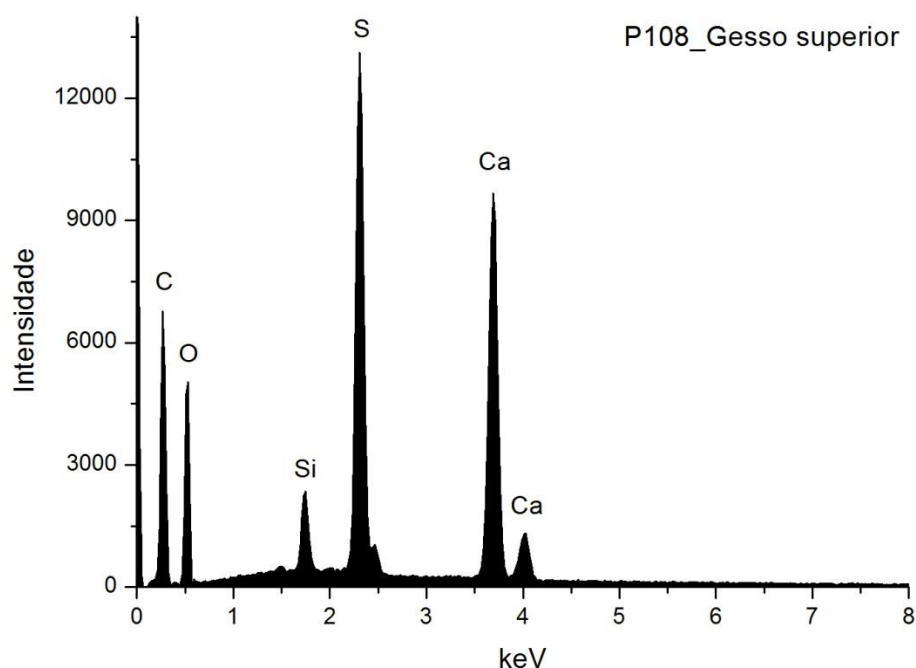


Fig. A I. 557 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

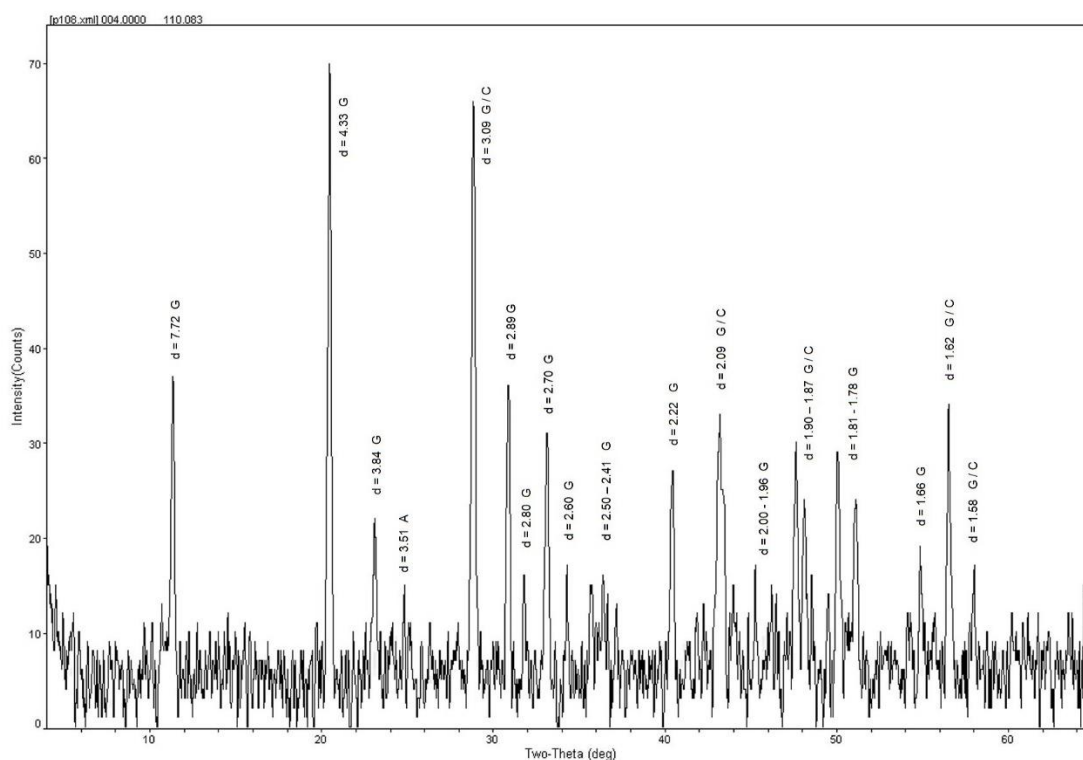
	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	12,55	16,55	1,55	0,14	
<b>Wt norm 100%</b>	16,55	12,55	1,55	0,14	
<b>At norm 100%</b>	5,49	5,21	0,73	0,07	1,06

Tabela A I. 232 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## P108\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 558 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terá sido usada uma mistura de de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com os resultados de EDS e com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM, sobretudo na camada inferior. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

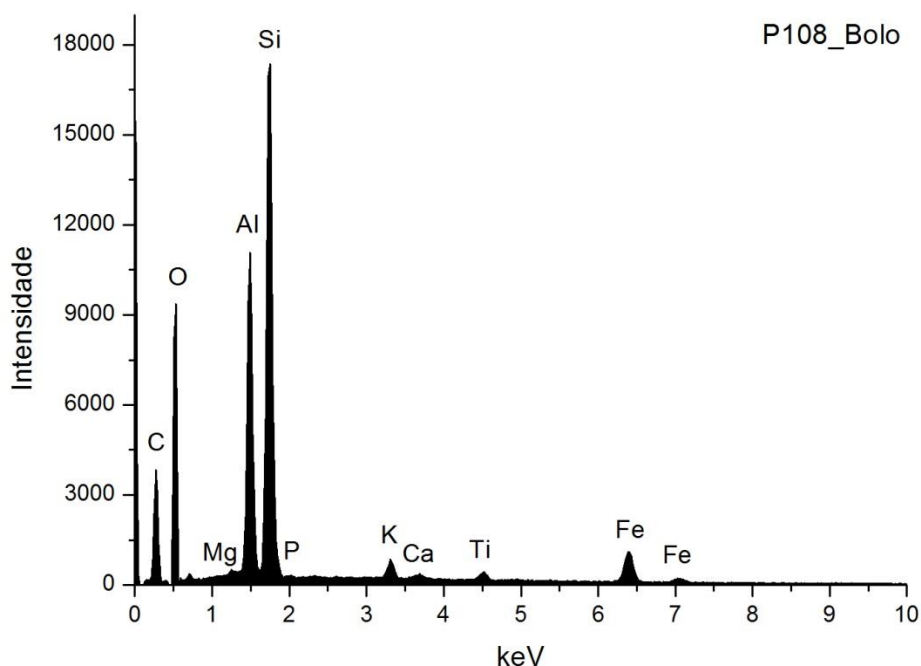


Fig. A I. 559 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	13,88	9,33	4,98	0,11	0,83	0,28	0,85	
<b>Wt norm 100%</b>	15,28	10,27	5,48	0,12	0,91	0,31	0,94	
<b>At norm 100%</b>	9,24	6,47	1,67	0,09	0,40	0,13	0,33	0,70

Tabela A I. 233 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Ca e Mg sugerem a presença de esmectite. O Ca poderá integrar ainda a estrutura de carbonatos.



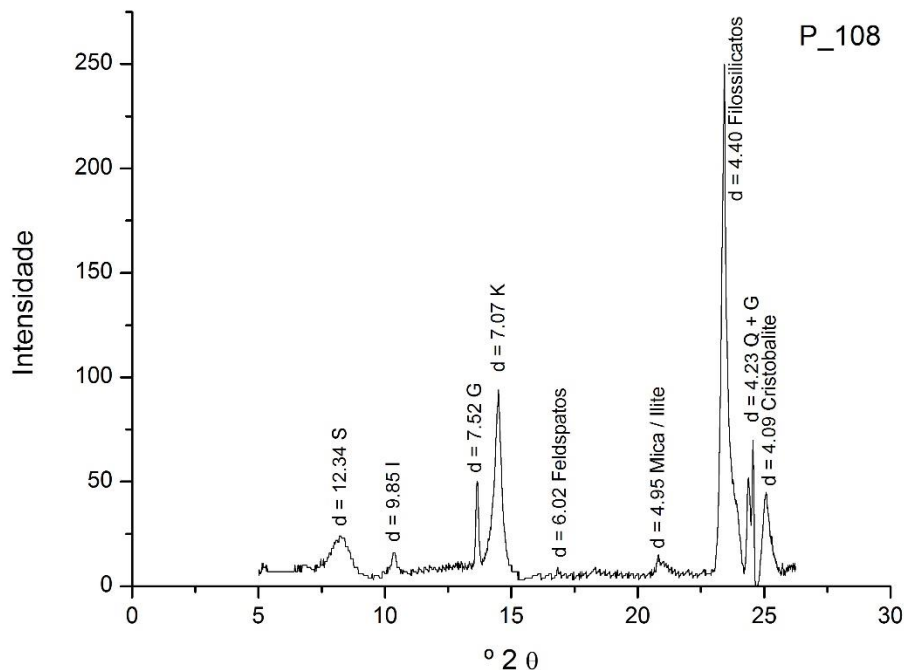


Fig. A I. 560 - Difratoograma da camada de bolo.

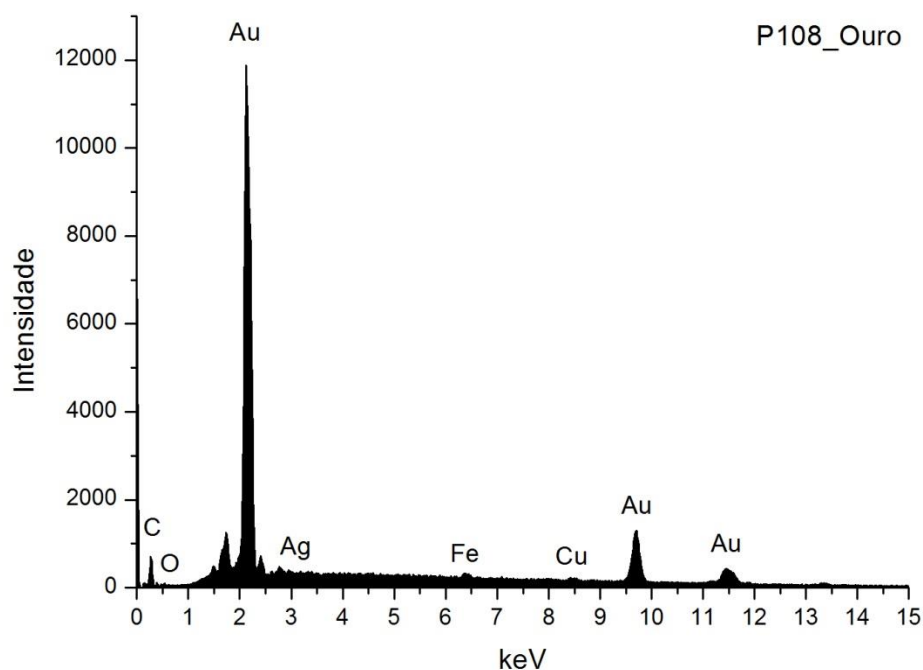
Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE
	73	14	13

Tabela A I. 234 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P108\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 561 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	94,8	3,8	1,4	22,76

**Tabela A I. 235 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## TRESOURAS

### IGREJA DE SÃO MIGUEL RETÁBULO-MOR

INÍCIO DO SÉCULO XVIII

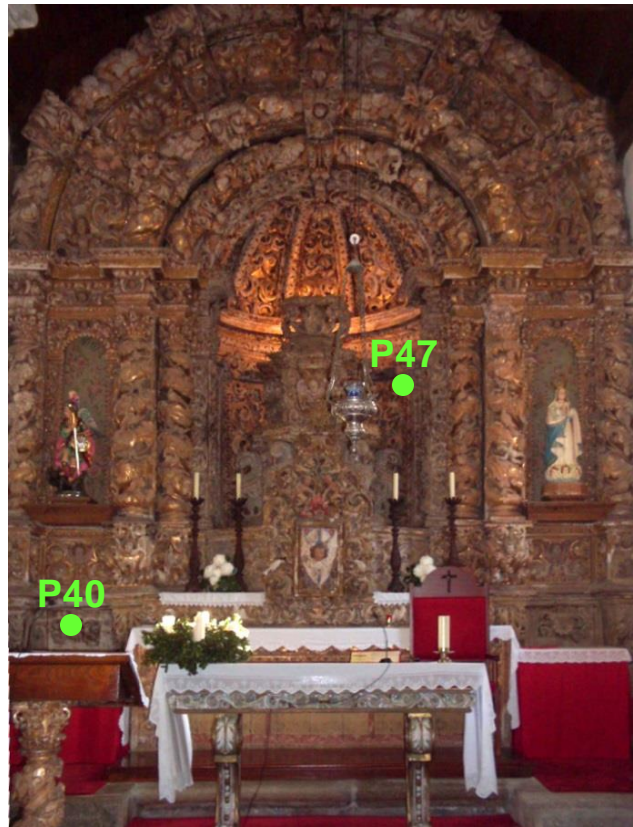


Fig. A I. 562

Retábulo em talha dourada e policromada, de estilo barroco nacional.

Tem planta reta, com um corpo e três tramos, ladeados por seis colunas torsas decoradas com pâmpanos, aves, anjos, assentes em consolas e plintos paralelepípedicos, decorados por acantos e querubins, que terminam em arco concêntrico de três arquivoltas torsas, seccionadas por cinco aduelas que limitam apainelados de cartelas e florões.

A mesa de altar é paralelepípedica, com frontal apainelado de sebastos e frontaleira em talha dourada sobre o qual assenta sacrário, profusamente decorado por acantos, e porta com representação de anjo serafim. A ladear a mesa existem duas portas de acesso ao interior do retábulo, decoradas por quartelões colocados no registo inferior, no seguimento das colunas exteriores e respetivos intercolúnios.

No tramo central surge tribuna em meia cana, de boca rendilhada, coberta por meia cúpula e preenchida por trono expositivo de três degraus, de grandes dimensões e profusamente decorado por folhas de acanto e querubins. O camarim é completamente revestido a talha dourada.

Os tramos laterais, definidos por colunas exteriores, apresentam dois nichos com interior decorado com imitação de tecido e moldura rendilhada. As imagens assentam sobre pilastras decoradas por elementos fitomórficos e querubins.

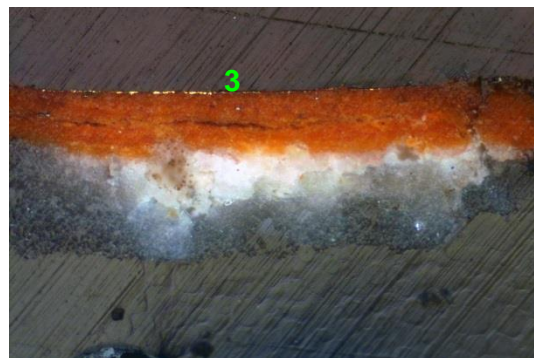
A obra evidencia algumas limitações técnicas relacionadas com a expressividade, dimensão, volumetria, proporção e movimento dos elementos decorativos.

## P40\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



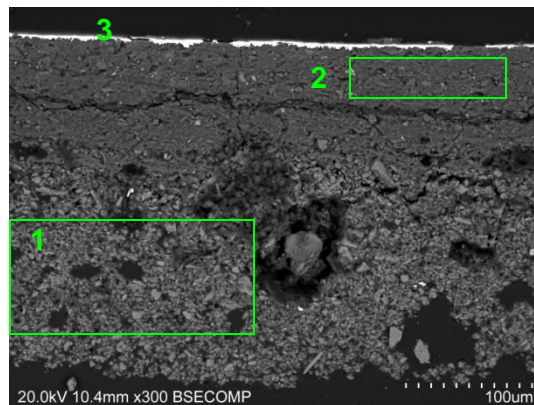
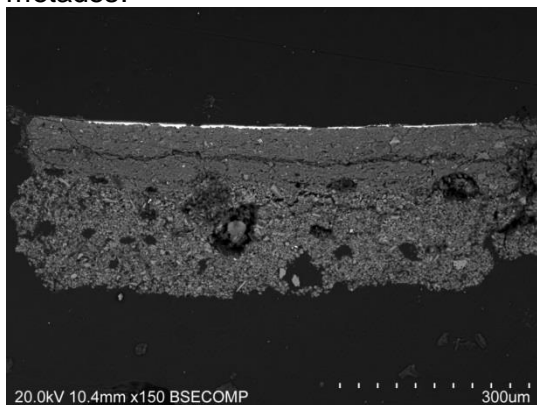
**Fig. A I. 563 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca, com algumas partículas acastanhadas.  
 2 – Camada de bolo de cor laranja escura, com algumas partículas pretas. Observa-se uma fratura que divide horizontalmente a camada em duas metades.



**Fig. A I. 564 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 565 e A I. 566 - SEM - BSE, ampliações de 150 x e 300 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM, incluindo a fratura identificada na imagem de OM e que poderá dever-se à degradação da estrutura da preparação devido às variações de humidade:

1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usada uma mistura das formas anidra (gesso grosso) e diidratada (gesso fino).

Camada heterogênea, com vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 160 a 180  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea, embora se observem algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 80 a 90  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

## P40\_EDS\_ PREPARAÇÃO BRANCA

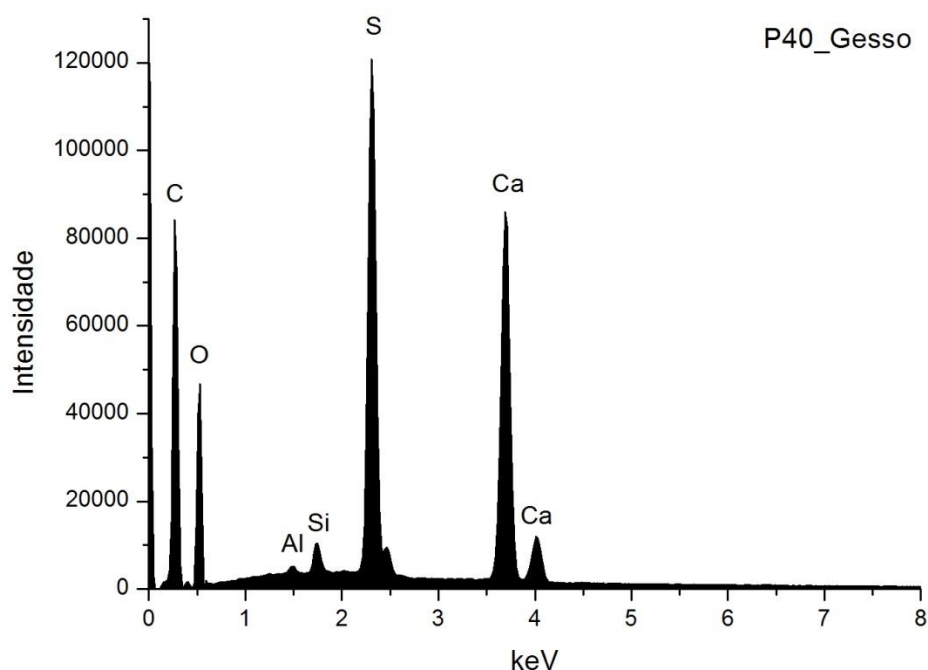


Fig. A I. 567 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	17,85	12,33	0,60	0,15	
<b>Wt norm 100%</b>	13,16	9,10	0,44	0,11	
<b>At norm 100%</b>	5,04	4,36	0,24	0,06	1,16

Tabela A I. 236 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## P40\_ EDS\_BOLO

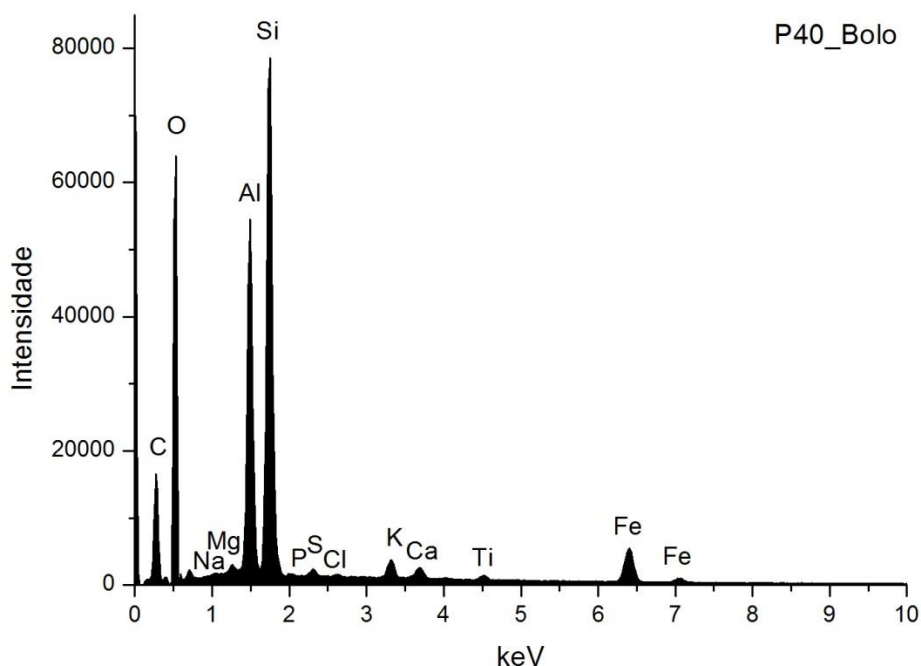


Fig. A I. 568 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	13,45	10,25	5,32	0,40	0,86	0,65	0,24	0,45	0,17	
<b>Wt norm 100%</b>	13,27	10,11	5,25	0,39	0,85	0,64	0,23	0,44	0,17	
<b>At norm 100%</b>	8,07	6,40	1,60	0,28	0,37	0,27	0,17	0,16	0,09	0,79

Tabela A I. 237 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## P40\_ EDS\_OURO

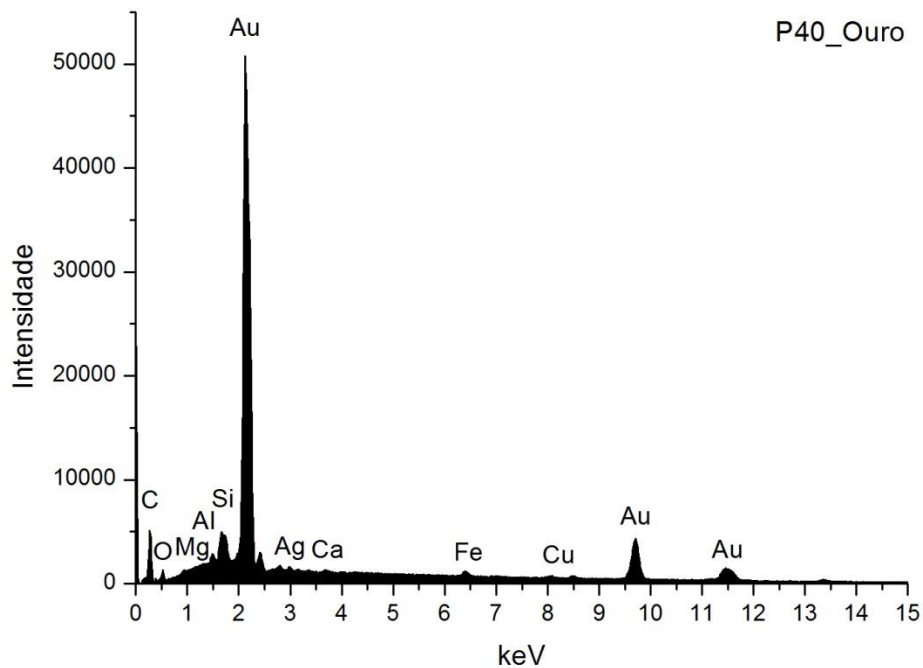


Fig. A I. 569 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	93,3	5,2	1,5	22,40

Tabela A I. 238 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.



#### P47\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



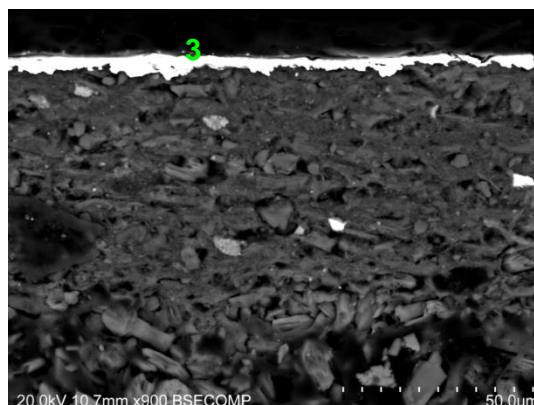
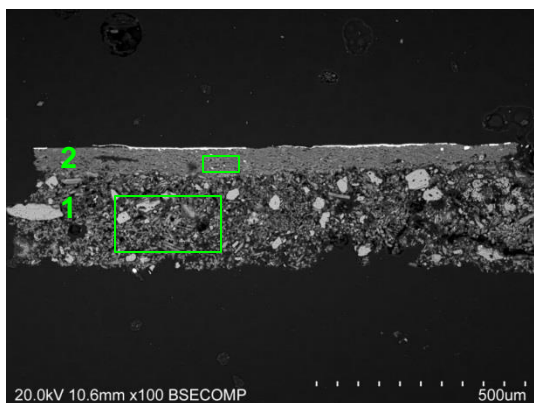
**Fig. A I. 570 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, com granulometria heterogênea.
- 2 – Camada de bolo de cor laranja, com algumas partículas pretas e vermelhas.



**Fig. A I. 571 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 572 e A I. 573 - SEM - BSE, ampliações de 100 x e 900 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usada uma mistura das formas anidra (gesso grosso) e diidratada (gesso fino).

Camada heterogênea, com vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 175 a 200  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

- 2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea, embora se observem algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 50 a 60  $\mu\text{m}$ .

- 3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.



# P47\_ EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

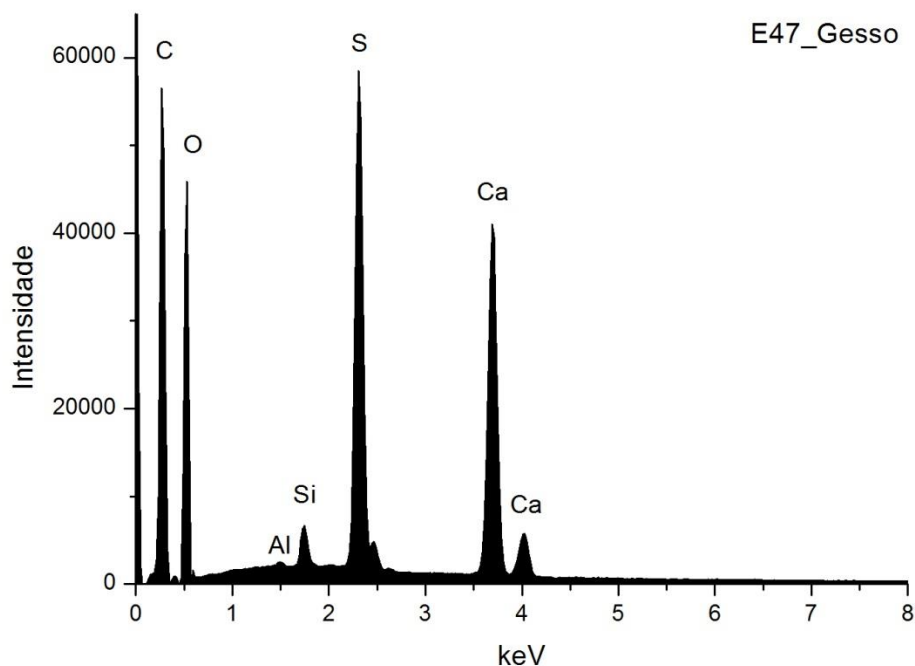


Fig. A I. 574 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

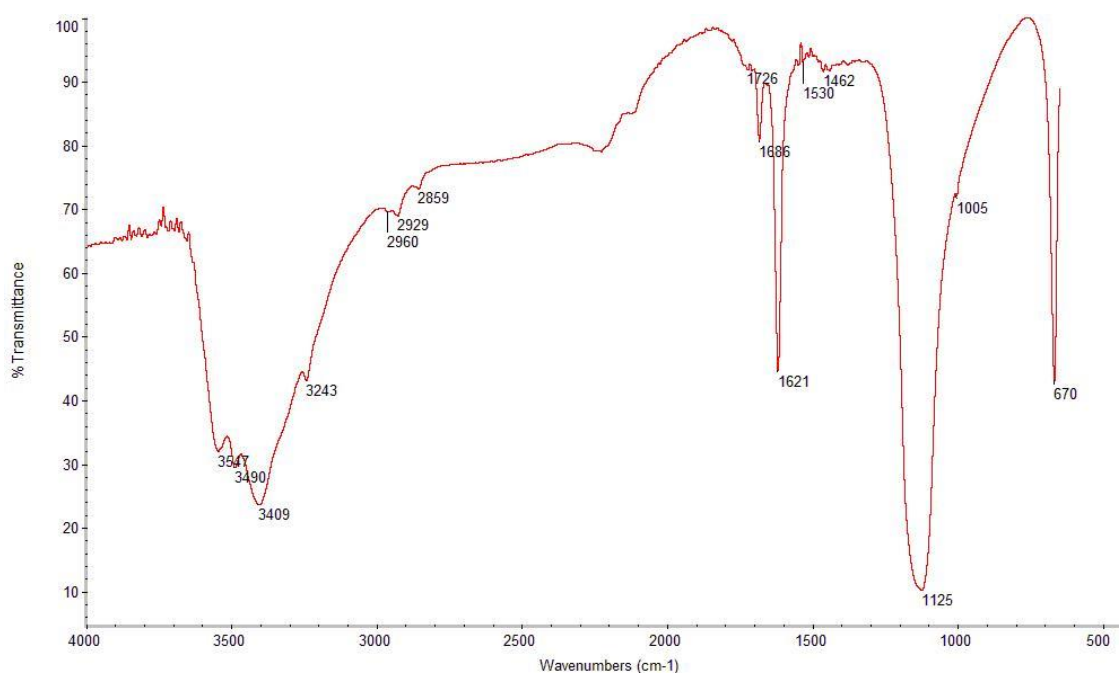
	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	14,19	10,60	0,74	0,14	
Wt norm 100%	9,52	7,11	0,50	0,10	
At norm 100%	3,57	3,33	0,27	0,05	1,07

Tabela A I. 239 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## P47\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 575 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação.**

### **Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3547, 3490, 3409  $\text{cm}^{-1}$  - elongações O-H

1621  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

1125  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

670  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal:

2929  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1530  $\text{cm}^{-1}$  – amida II

1462  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-H

# P47\_ EDS\_BOLO

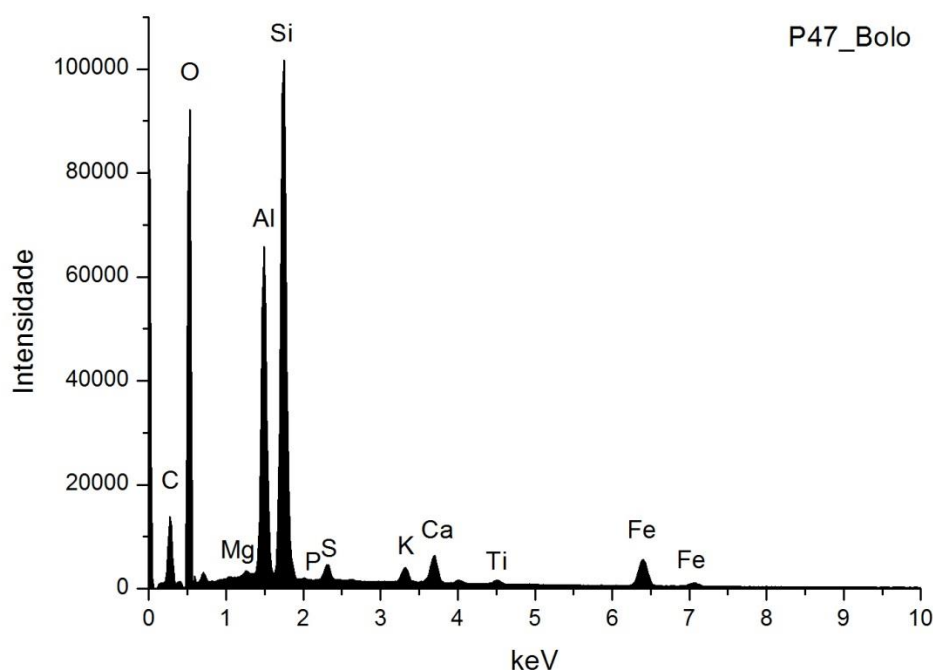


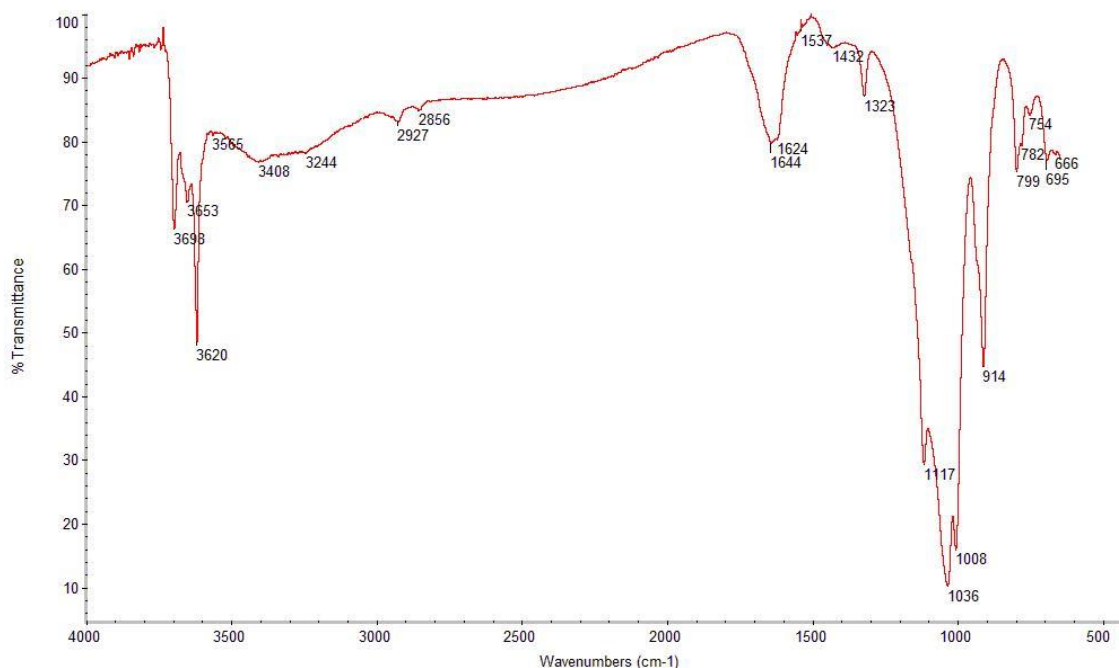
Fig. A I. 576 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	P	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	17,71	12,58	5,29	0,68	0,86	1,91	0,41	0,86	0,13	
<b>Wt norm 100%</b>	15,30	10,87	4,57	0,59	0,74	1,65	0,36	0,74	0,13	
<b>At norm 100%</b>	9,72	7,19	1,46	0,43	0,34	0,74	0,13	0,41	0,07	0,74

Tabela A I. 240 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atómica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

## P47\_FTIR\_BOLO



**Fig. A I. 577 - Espectro de  $\mu$ FTIR do bolo.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3698, 3653, 3620  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H

1117, 1036  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si

1008  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al

914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH

#### Cola animal:

2927  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1644  $\text{cm}^{-1}$  – amida I

1537  $\text{cm}^{-1}$  – amida II (elongação C-N + deformação N-H)

799, 695  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O

#### Oxalatos:

1620 e 1323  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-O (assimétrica e simétrica, respectivamente) em grupos  $\text{COO}^-$

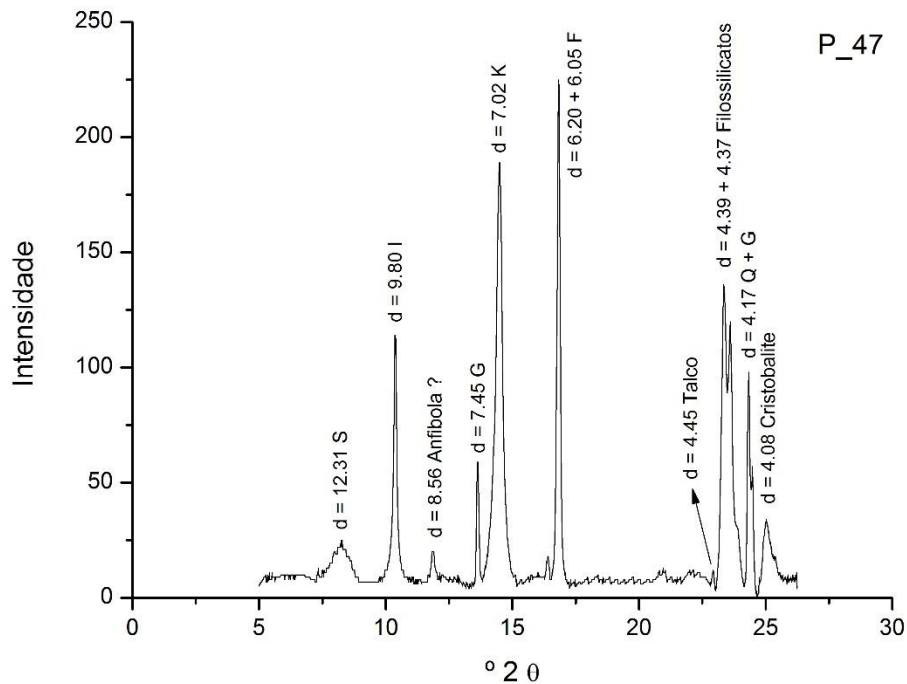


Fig. A I. 578 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ILITE	ESMECTITE	TALCO
	53	44	2	1

Tabela A I. 241 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os principais minerais argilosos detetados são caulinite (K), ilite (I) e esmectite (S). Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos, sobretudo quartzo (Q), associado aos minerais argilosos na composição do bolo.

O gesso resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P47\_ EDS\_OURO

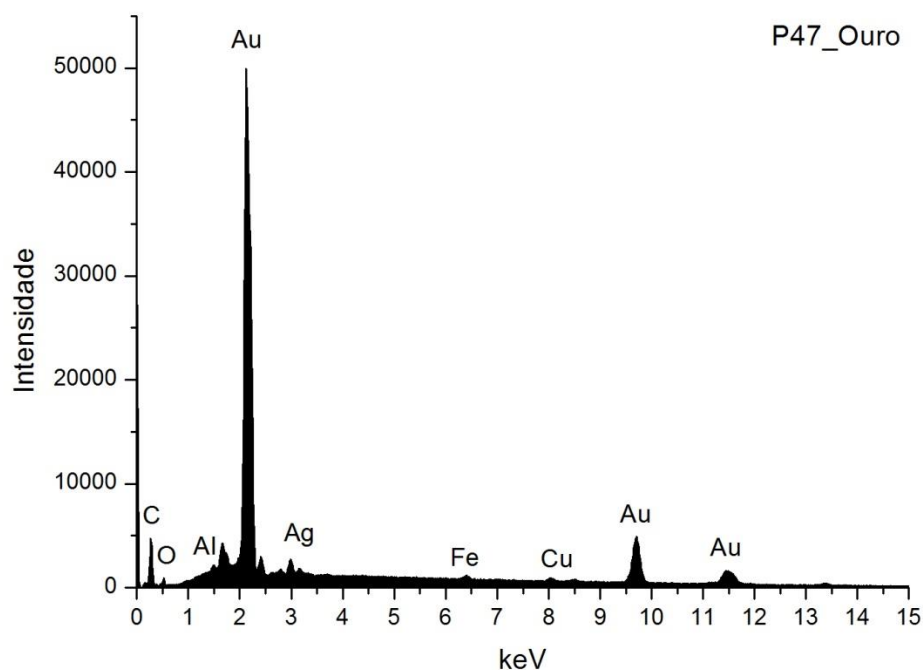


Fig. A I. 579 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	93,5	5,2	1,2	22,44

Tabela A I. 242 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## SANTA MARINHA ZÉZERE

### IGREJA MATRIZ RETÁBULO LATERAL DAS SANTAS MÃES

SEGUNDA METADE DO SÉC. XVIII



Fig. A I. 580

Retábulo em talha dourada e policromada, de transição entre o estilo joanino e rococó. Tem planta côncava, um corpo e três tramos definidos por quatro colunas de espiras e capitel coríntio, envoltas por festões e ladeadas por duas pilastras exteriores de fuste liso, com almofada central de relevos dourados sobre fundo marmoreado (fingido), de capitel clássico e base em quartelão incompleto.

Na predela surge urna retangular com imagem jacente de Cristo Morto.

As colunas exteriores assentam sobre plintos paralelepípedicos, de faces almofadadas. Todos os tramos apresentam mísulas bolbosas para colocação de imagens e são encimados por dossel com uma pequena sanefa com lambrequins e drapeados pendentes, presos lateralmente a abrir a boca de cena.

O remate é feito com molduras de festões de laçarias, com entablamento de frontão curvo em ático de grandes dimensões e encimado por dois anjos de vulto perfeito que seguram, ao centro do tímpano, uma pluma decorada por elementos vegetalistas e encanastrados. No remate do ático surge, ao centro, um sanefão ladeado por volutas *rollwerk*. O ático termina com grande cartela barroca ladeada por dois anjos e aclamada por coroa de grinalda de flores segurada por dois *putti*.

A mesa de altar é paralelepípedica, com frontal móvel policromado, com moldura de elementos vegetalistas e interior decorado com losangos, preenchidos por vieiras, acantos e rosas.

Neste exemplar falta a exuberância, majestosidade e movimento característicos das estruturas retabulares de meados do séc. XVIII. Observa-se ainda falta de equilíbrio e proporção entre as estruturas do esquema retabular.



### P33\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 581 - PLM - imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

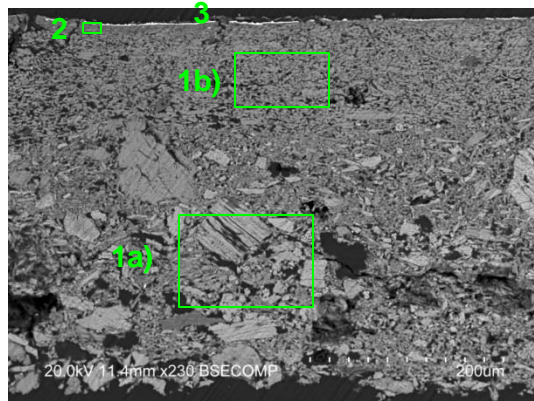
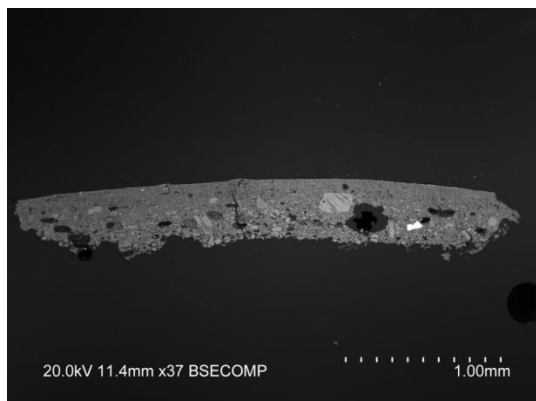


**Fig. A I. 582 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca, com algumas partículas pretas e acastanhadas.

2 – Camada de bolo de cor laranja.

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Figs. A I. 583 e A I. 584 - SEM - BSE, ampliação de 37 x e 230 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 140 a 250  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

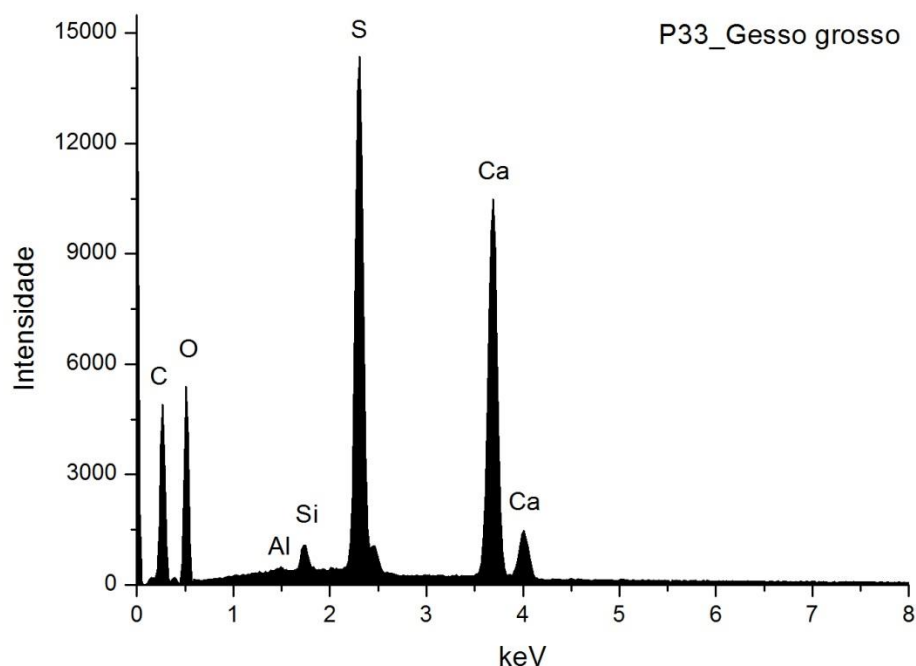
Camada homogênea, embora se observem alguns vazios. Espessura de 90 a 110  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Embora a espessura da camada de bolo seja muito reduzida, de 5 a 10  $\mu\text{m}$ , o que dificulta a observação, tem aparência compacta e homogênea, de aspecto tipicamente argiloso, constituída por partículas de reduzida dimensão.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

# **P33\_EDS\_GESSO GROSSO**



**Fig. A I. 585 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	20,07	15,52	0,74	0,15	
Wt norm 100%	16,08	12,43	0,59	0,12	
At norm 100%	6,65	6,43	0,35	0,07	1,03

**Tabela A I. 243 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca estará presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

### P33\_ EDS\_GESSO FINO

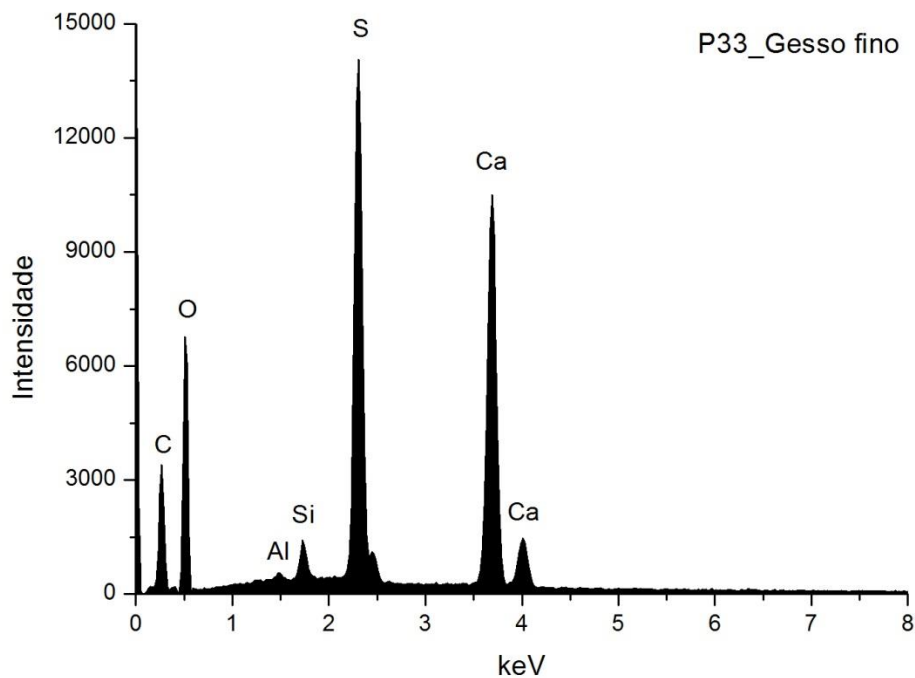


Fig. A I. 586 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
Wt %	20,88	12,63	0,71	0,11	
Wt norm 100%	18,48	11,18	0,63	0,10	
At norm 100%	7,95	6,01	0,38	0,06	1,32

Tabela A I. 244 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

# P33\_EDS\_BOLO

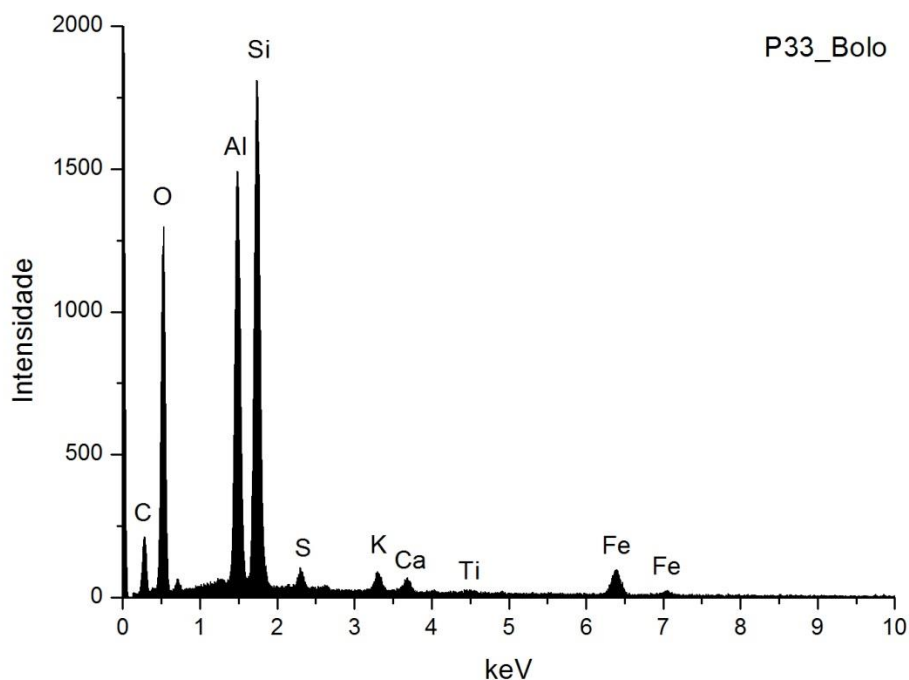


Fig. A I. 587 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	K	Ca	S	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	10,04	8,03	4,72	0,35	0,99	0,41	
<b>Wt norm 100%</b>	13,80	10,69	4,47	1,11	1,93	1,19	
<b>At norm 100%</b>	9,80	8,15	2,32	0,25	0,68	0,36	0,83

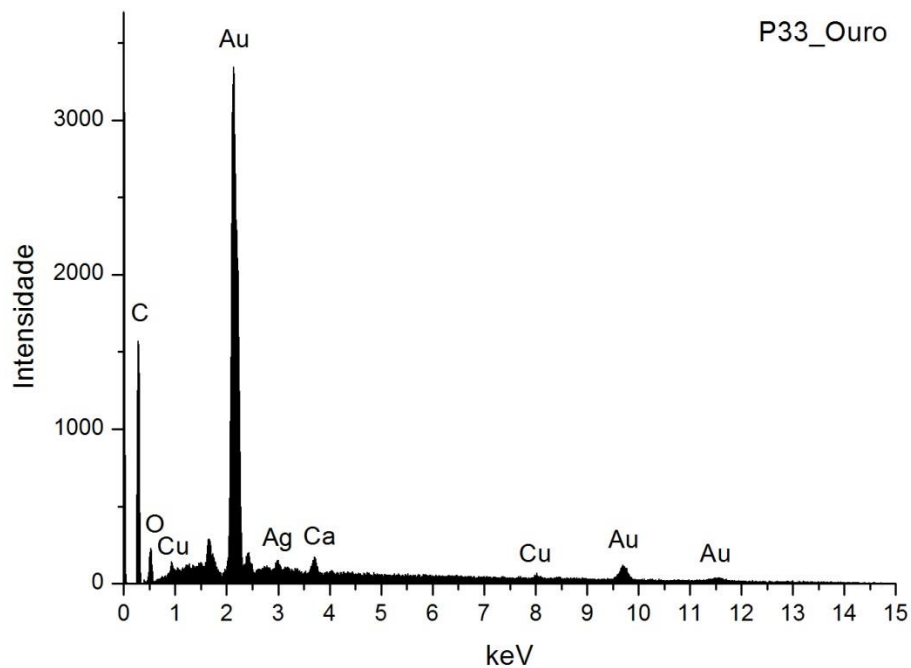
Tabela A I. 245 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico.

O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

A proporção de Fe sugere que este elemento estará presente também na estrutura de um pigmento vermelho de Fe, provavelmente um óxido.

## P33\_ EDS\_OURO



**Fig. A I. 588 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	91,8	5,1	3,1	22,04

**Tabela A I. 246 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

### P39\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 589 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca de granulometria heterogênea, com algumas partículas acastanhadas. Observam-se poros.

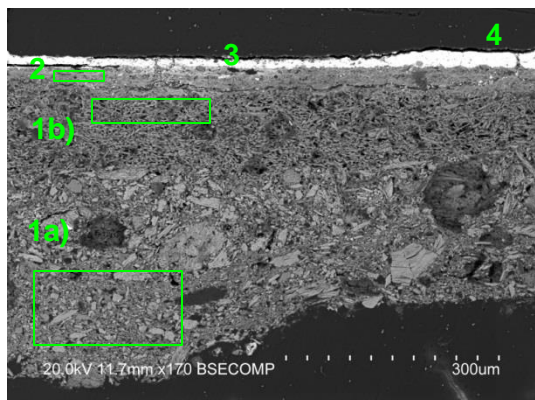
2 – Camada de bolo de cor laranja, com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 590 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – Camada de tinta azul aplicada sobre o ouro.



**Fig. A I. 591 - SEM - BSE, ampliação de 170 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura de 195 a 305  $\mu\text{m}$ .

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino).

Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios. Espessura de 100 a 140  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem, no entanto, aparência heterogénea, com algumas partículas de maior dimensão com diferente orientação. Espessura de 20 a 40  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – Camada de tinta azul clara (mistura de pigmento azul com branco de chumbo) aplicada sobre o ouro.

### P39\_EDS\_GESSO GROSSO

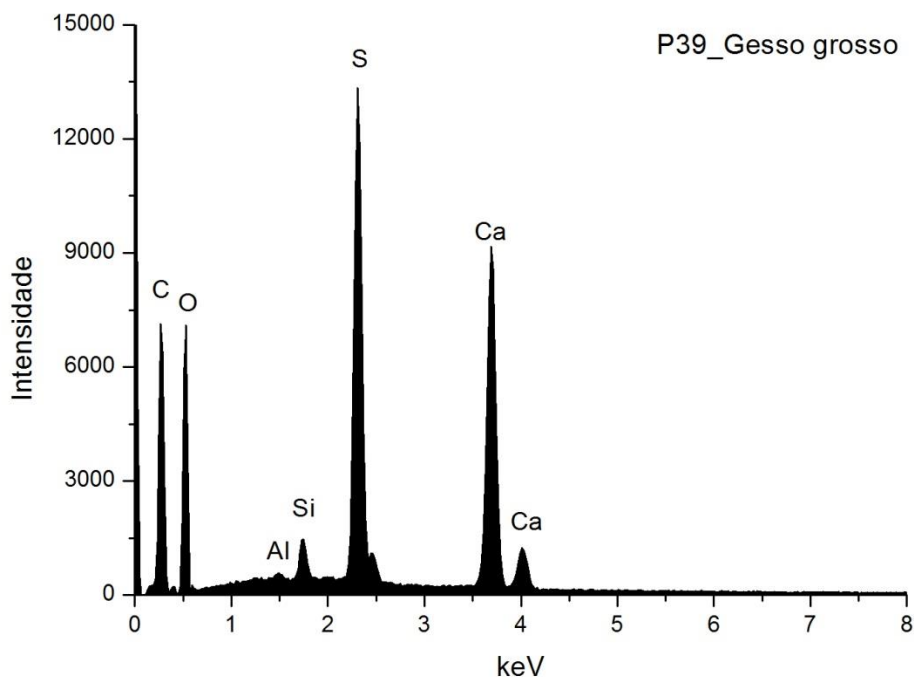


Fig. A I. 592 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,16	13,77	1,08	0,37	
<b>Wt norm 100%</b>	12,04	10,26	0,80	0,27	
<b>At norm 100%</b>	4,73	5,04	0,45	0,16	0,94

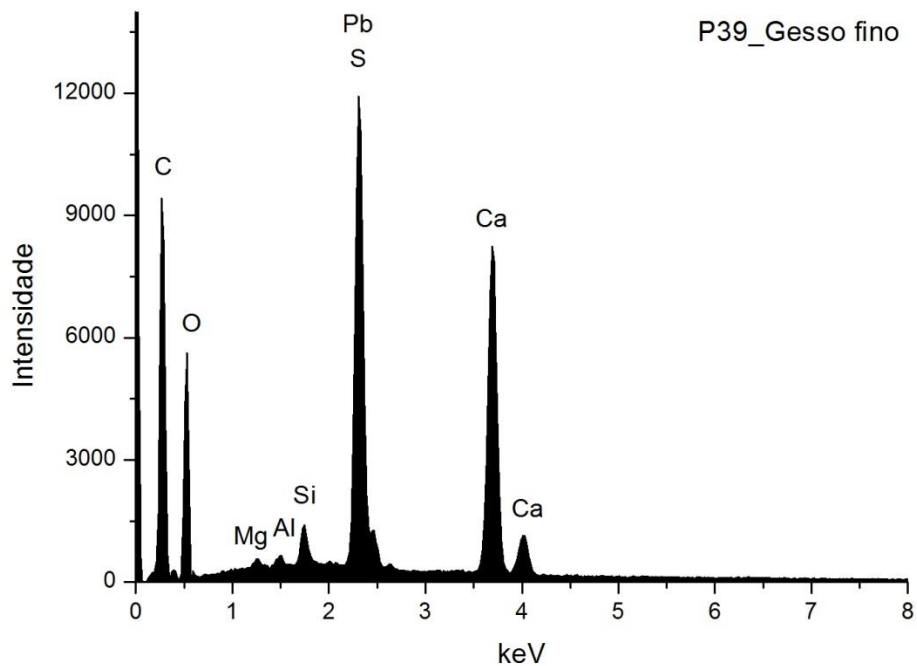
Tabela A I. 247 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.



# **P39\_ EDS\_GESSO FINO**



**Fig. A I. 593 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.**

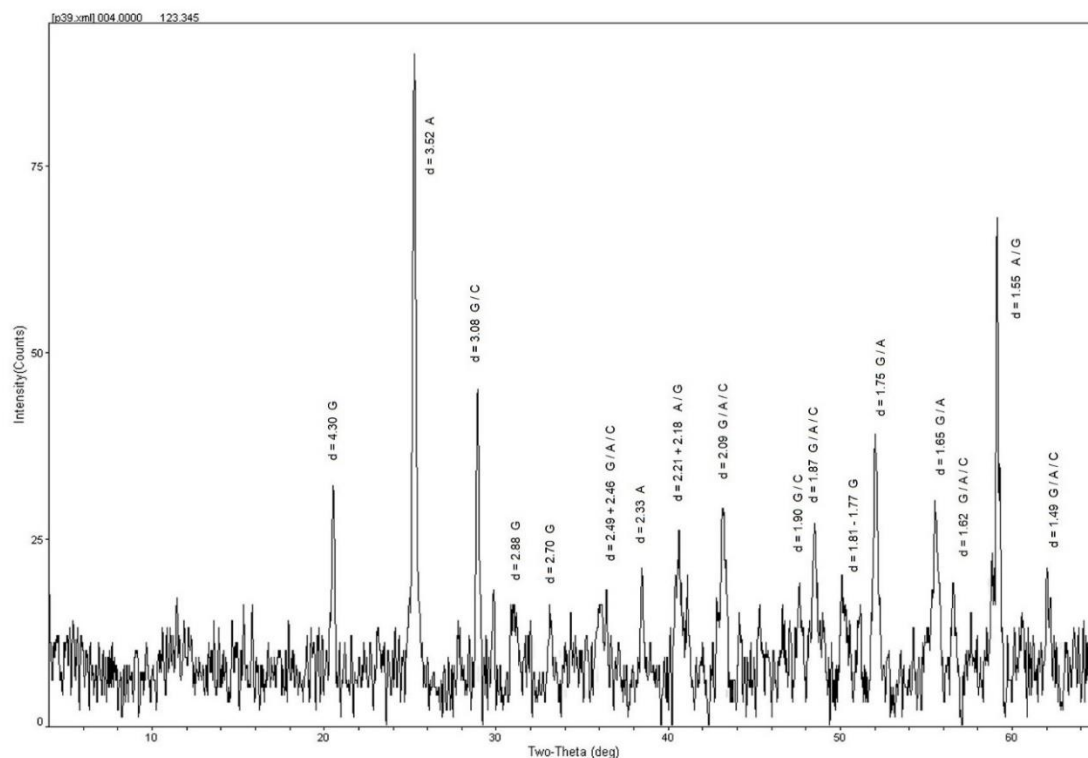
	Ca	S	Si	Al	Mg	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	14,66	10,69	0,70	0,17	0,18	
<b>Wt norm 100%</b>	11,69	8,53	0,56	0,13	0,15	
<b>At norm 100%</b>	4,43	4,04	0,30	0,08	0,09	1,10

**Tabela A I. 248 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca poderá integrar a estrutura de outros minerais, como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## P39\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 594 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se gesso (G), anidrite (A) e calcite (C), o que sugere que terão sido usadas as técnicas habituais de aplicação de gesso grosso (sulfato de cálcio anidro) e gesso fino (sulfato de cálcio diidratado). Coincide com a forma e o tamanho das partículas observadas nas imagens de SEM, embora o mesmo não seja sugerido através dos resultados de EDS obtidos para a camada de gesso grosso. A calcite estará presente sob a forma de impureza.

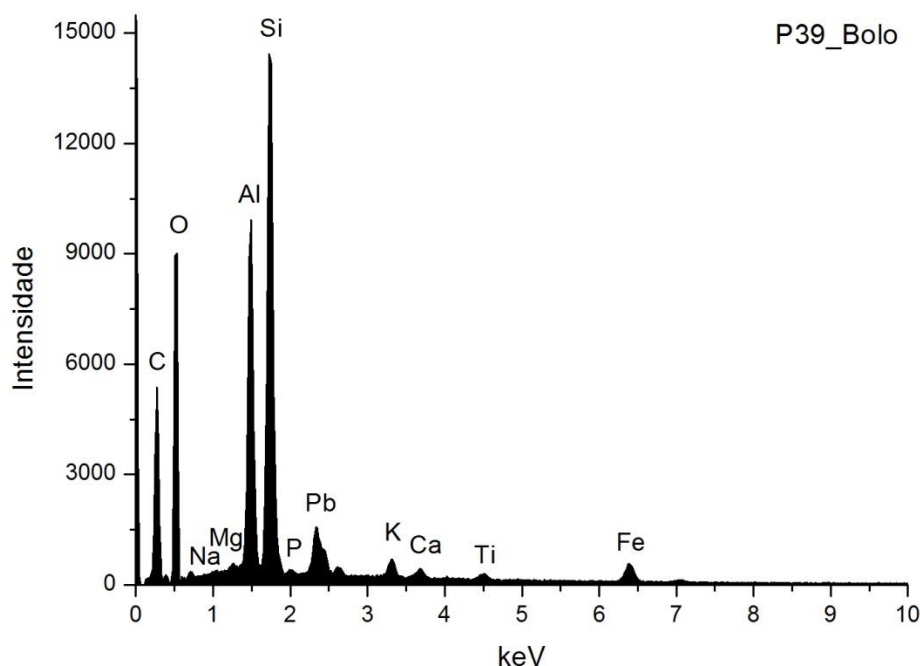


Fig. A I. 595 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Pb	Mg	K	Ca	Na	Ti	P	At norm 100% Si/Al
<b>Wt %</b>	12,43	9,19	2,77	3,23	0,34	0,79	0,44	0,28	0,49	0,09	
<b>Wt norm 100%</b>	13,21	9,77	2,94	3,44	0,36	0,84	0,47	0,30	0,52	0,09	
<b>At norm 100%</b>	7,99	6,15	0,89	0,28	0,25	0,36	0,20	0,22	0,18	0,05	0,77

Tabela A I. 249 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

A presença de Pb poderá dever-se a uma contaminação de branco de chumbo aplicado sobre a folha de ouro ocorrida durante o polimento do corte estratigráfico.

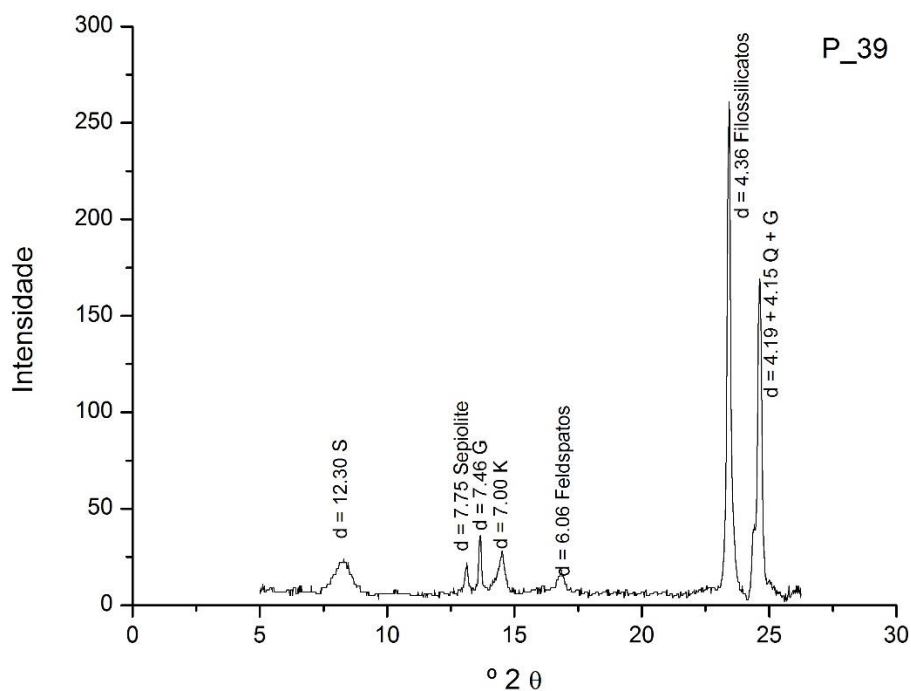


Fig. A I. 596 - Difratoograma da camada de bolo.

Wt norm 100%	CAULINITE	ESMECTITE	SEPIOLITE
	44	31	25

Tabela A I. 250 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os minerais argilosos detetados são caulinite (K), esmectite (S) e sepiolite. Não foi detetada ilite, pelo que o teor de potássio deverá estar relacionado sobretudo com a presença de feldspato potássico, associado aos minerais argilosos na composição do bolo. Também associado à composição do bolo identifica-se quartzo (Q). O Mg poderá integrar a estrutura da esmectite e da sepiolite. O gesso (G) resultará de uma mistura intencional com o bolo e poderá ainda ser proveniente da camada de preparação subjacente.

## P39\_EDS\_OURO

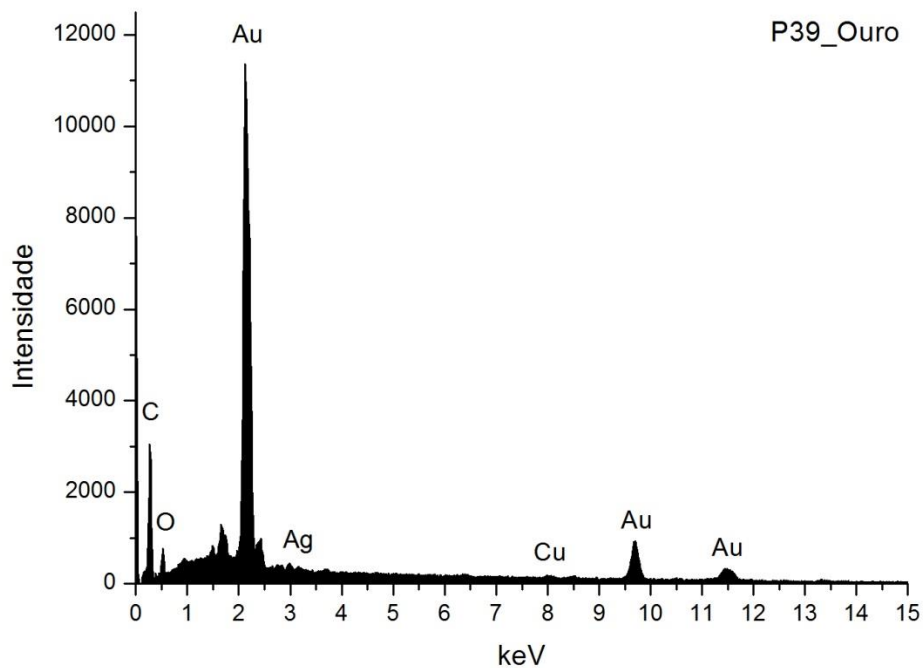


Fig. A I. 597 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	96,5	2,2	1,3	23,16

Tabela A I. 251 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## ANCEDE

### CAPELA DE NOSSA SENHORA DO BOM DESPACHO RETÁBULO-MOR

#### SEGUNDA METADE DO SÉC. XVIII

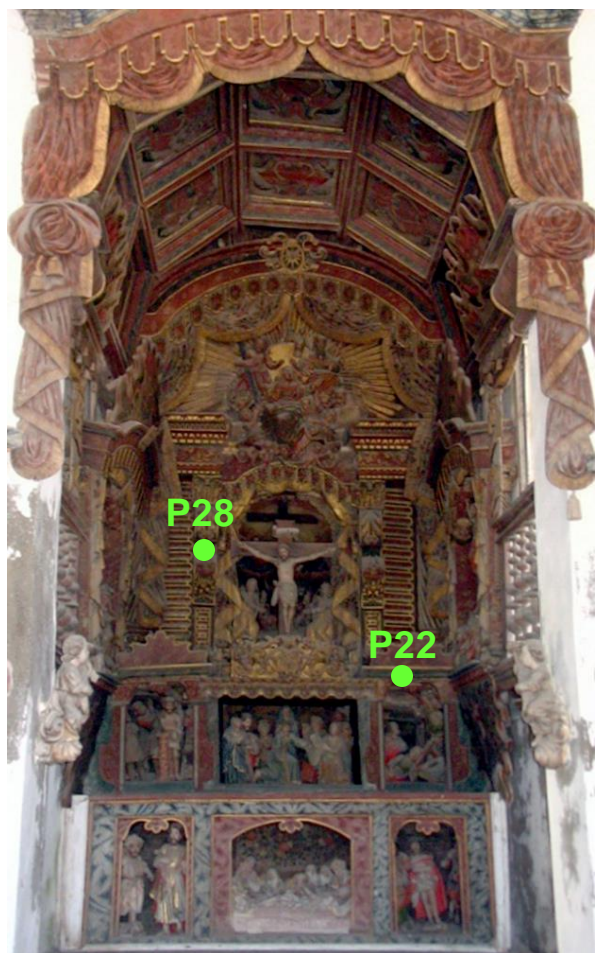


Fig. A I. 598

A entrada da capela-mor apresenta arco triunfal de grandes dimensões, de volta perfeita, encimado por sanefão de talha dourada e policromada, com imitação de marmoreados, lambrequins e drapeados pendentes com borlas a definirem a *front scenae* e o acesso ao altar-mor.

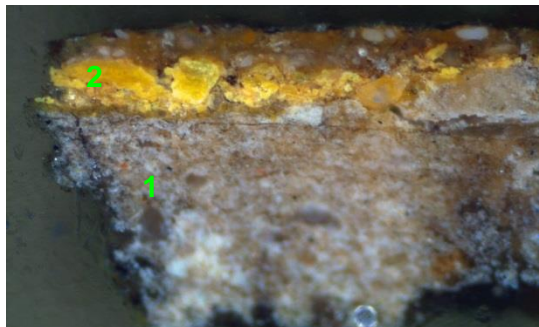
A estrutura retabular apresenta planta reta, com corpo e tramo únicos, intensamente decorados por quartelões, pilastras, drapeados em cortina e cartela com representação do Espírito Santo a rematar o altar.

Apresenta no banco e sotobanco seis nichos em madeira policromada com representações dos Passos da Paixão de Cristo. No registo inferior: Menino Jesus, Lamentação sobre Cristo Morto e Ecce Homo. No banco: Cristo atado à Coluna, Cristo e Verónica, Oração no Horto. O nicho central, ladeado por quartelões de grandes dimensões que suportam o entablamento interrompido, é envolvido por sanefa de gramática decorativa idêntica à das restantes estruturas, com lambrequins, drapeados e borlas a abrirem o espaço de boca de cena da tribuna. No seu interior surge um conjunto escultórico com imagem de Cristo Crucificado ladeado por anjos tocheiros.

O ático, em arco de volta perfeita, é também decorado com lambrequins e drapeados em cortina que enquadram o conjunto escultórico da Coroação da Virgem em Glória, ladeada pela Santíssima Trindade e por anjos, sobre um grande resplendor dourado.

Neste exemplar, e à semelhança do que se observa no retábulo lateral em estudo existente na mesma capela, procura-se reproduzir o desenho de obras de estilo joanino executadas nos grandes centros urbanos mas evidenciam-se deficiências técnicas na ausência de volume, profundidade, proporção e movimento.

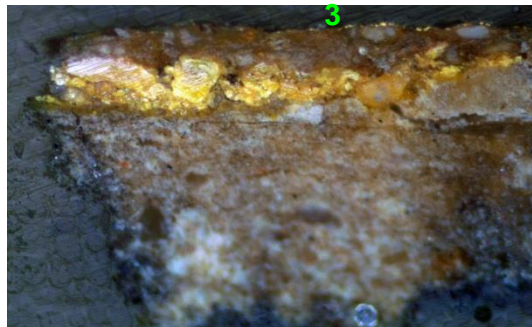
## P22\_AMOSTRA DE OURO MATE



**Fig. A I. 599 - PLM - imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

1 – Camada de preparação branca com granulometria heterogênea. As áreas acastanhadas devem-se a uma impregnação com substância filmogênea.

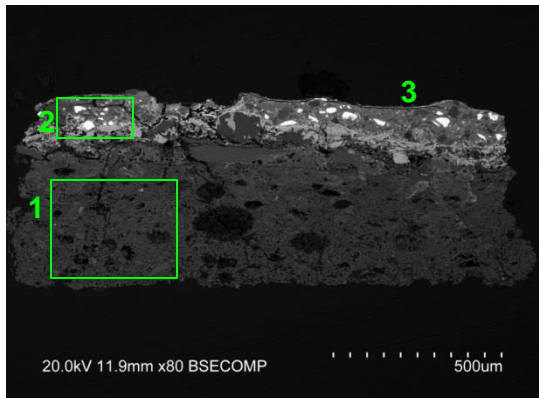
2 – Camada de tinta amarela aplicada sobre a preparação. Subdivide-se em dois estratos: um inferior constituído por partículas mais claras e de maior; um superior, sob a folha de ouro, com partículas alaranjadas misturadas com partículas brancas.



**Fig. A I. 600 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

2 - A birrefringência das partículas amarelas do estrato inferior sugerem o uso de auripigmento.

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Fig. A I. 601 - SEM - BSE, ampliação de 80 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

1 – Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere ter sido usado apenas a forma diidratada (gesso fino).

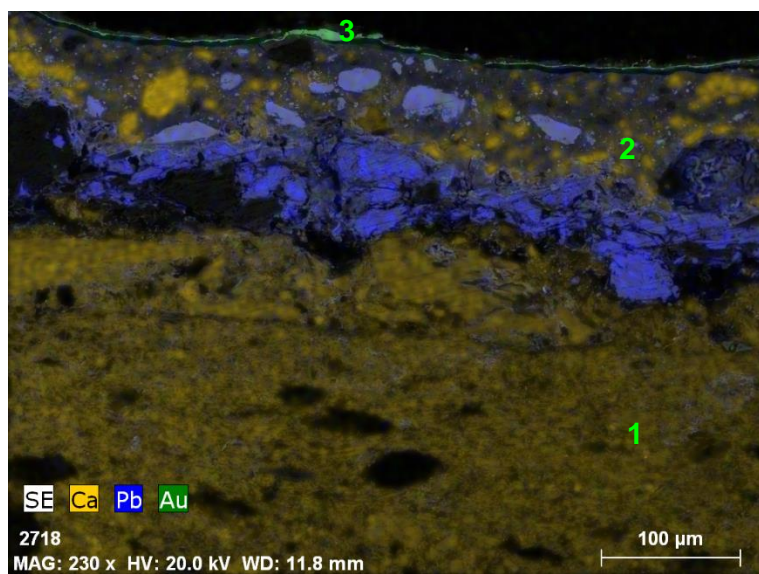
Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 350 a 425 µm.

As partículas mais brilhantes que estão dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada de tinta constituída por partículas de forma, dimensão e composição heterogêneas. Espessura de 150 a 175 µm.

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.





**Fig. A I. 602 - SEM – SE, mapa de distribuição elemental (ampliação 230 x)**

Os elementos selecionados permitem distinguir a camada de preparação (1) à base de sulfato de cálcio da camada de tinta amarela (2) constituída essencialmente por pigmentos de chumbo e arsénio.

## P22\_EDS\_ PREPARAÇÃO BRANCA

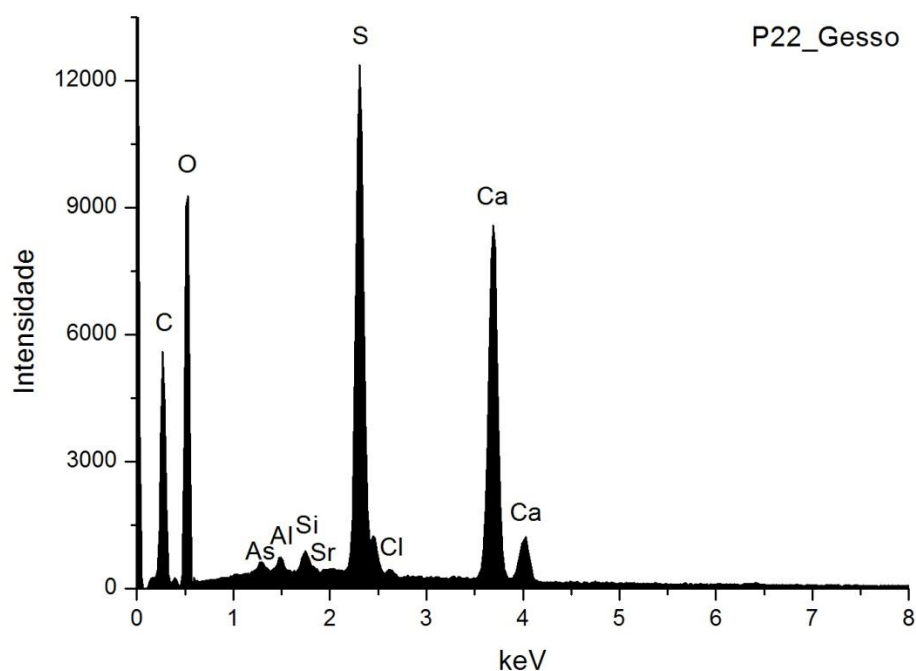


Fig. A I. 603 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Sr	Si	Al	Cl	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	16,69	11,96	0,57	0,31	0,36	0,20	
<b>Wt norm 100%</b>	12,26	8,78	0,42	0,23	0,26	0,15	
<b>At norm 100%</b>	4,97	4,45	0,08	0,13	0,16	0,07	1,12

Tabela A I. 252 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Deteta-se Sr, na forma de sulfato, à semelhança do que sucede na maioria das camadas de sulfato de cálcio.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

## P22\_EDS\_ CAMADA DE TINTA AMARELA

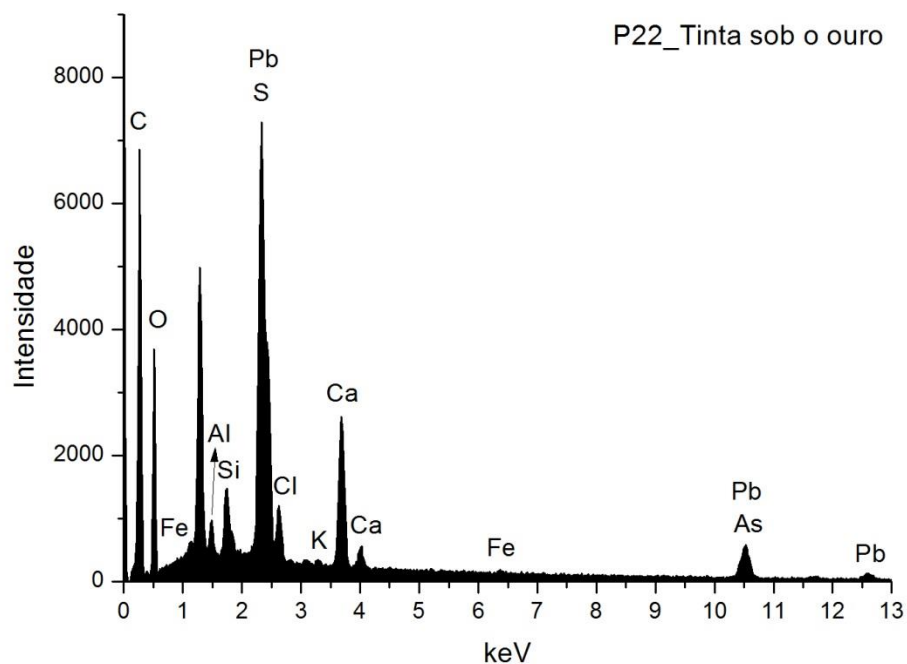


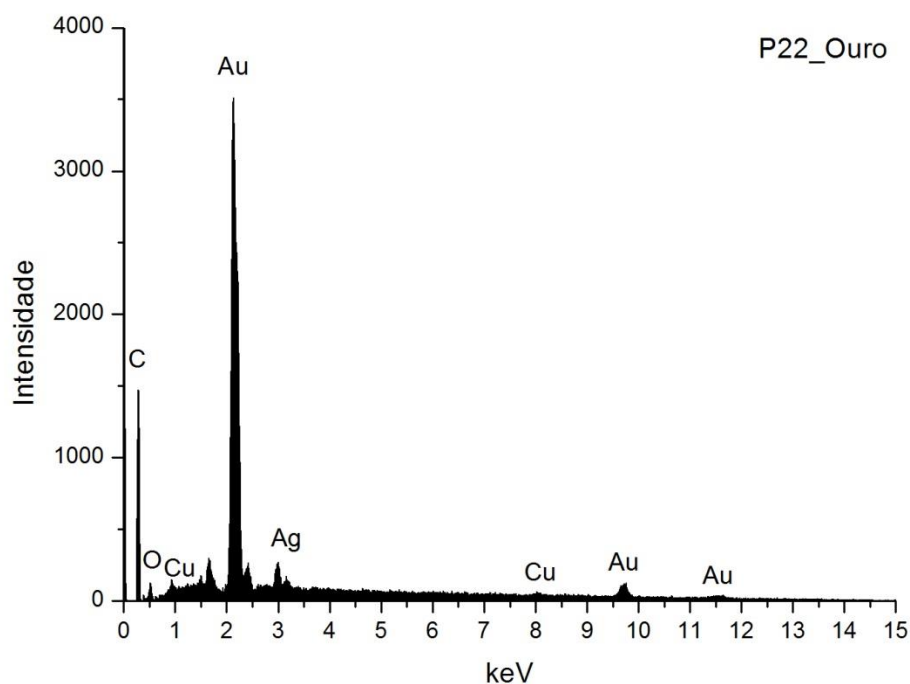
Fig. A I. 604 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Pb	As	Ca	S	Cl	Si	Al	Fe	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	12,15	6,62	5,86	3,84	1,00	0,94	0,51	0,38	
<b>Wt norm 100%</b>	16,67	9,08	8,04	5,27	1,37	1,29	0,70	0,53	
<b>At norm 100%</b>	1,61	2,43	4,03	3,30	0,78	0,92	0,52	0,19	0,57

Tabela A I. 253 - Tabela com os resultados da quantificação.

A análise química sugere que a camada de tinta amarela será constituída por auripigmento (sulfureto de arsénio), correspondente ao estrato inferior, e uma mistura de litargírio ou massicote e branco de chumbo, correspondente ao estrato superior.

## P22\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 605 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

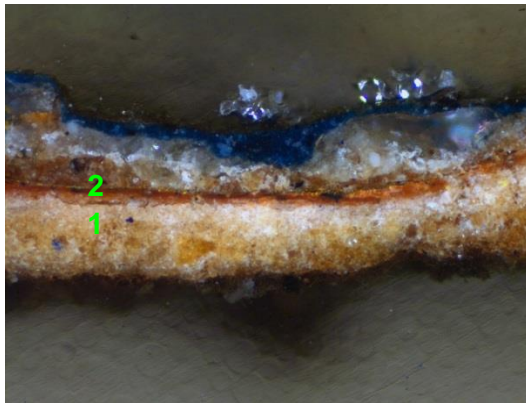
Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	79,7	4,2	16,1	19,13

**Tabela A I. 254 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

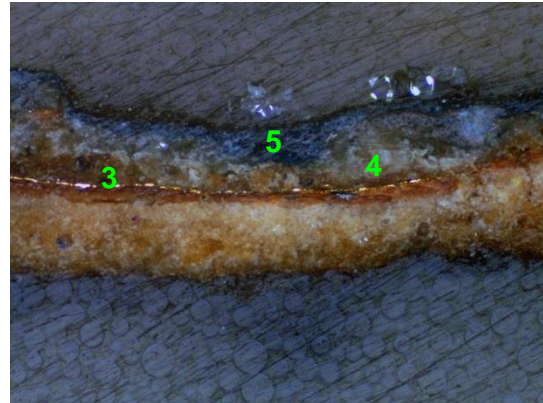
Os resultados apontam para uma liga de quilatagem infeior à média das ligas metálicas analisadas na maioria das amostras em estudo.

## P28\_AMOSTRA DE OURO MATE



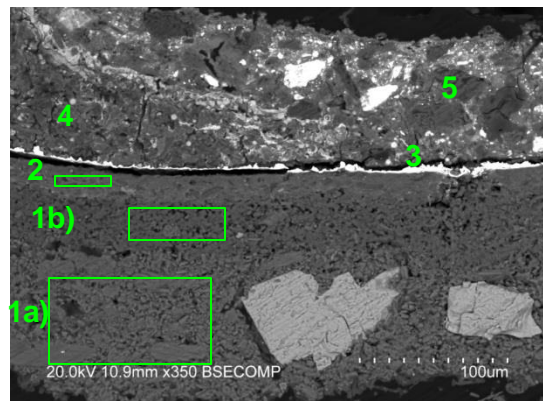
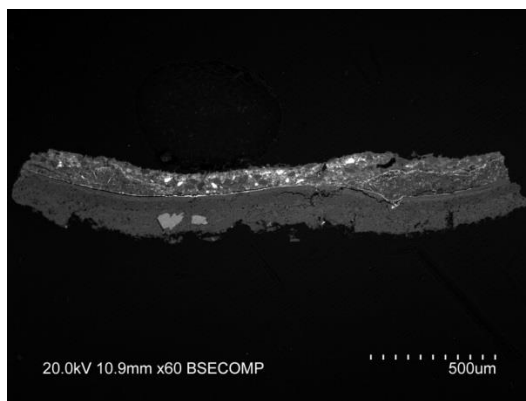
**Fig. A I. 606 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca, de granulometria heterogênea e áreas acastanhadas.
- 2 – Camada de bolo de cor vermelha e aparência heterogênea.



**Fig. A I. 607 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.
- 4 – Camada de tinta branca aplicada sobre o ouro.
- 5 – Camada de tinta azul visível à superfície.



**Figs. A I. 608 e A I. 609 - SEM - BSE, ampliações de 60 x e 350 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre as camadas de gesso grosso e gesso fino:

1a) – Camada de sulfato de cálcio compacta. A forma, tamanho e distribuição dos agregados de partículas sugere o predomínio de sulfato de cálcio anidro (gesso grosso). Espessura média de 100 µm.

1b) - Camada de sulfato de cálcio compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas, mais individualizadas em relação à camada subjacente, sugere o predomínio de sulfato de cálcio diidratado (gesso fino). Espessura média de 50 µm. Camada homogênea.

As partículas mais brilhantes dispersas em ambas as camadas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogénea embora se observem algumas partículas de maior dimensão com diferente orientação. Espessura média de 20  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

4 – Camada de tinta branca (à base de branco de chumbo) aplicada sobre o ouro.

5 – Camada de tinta azul visível à superfície.

## P28\_EDS\_GESSO GROSSO

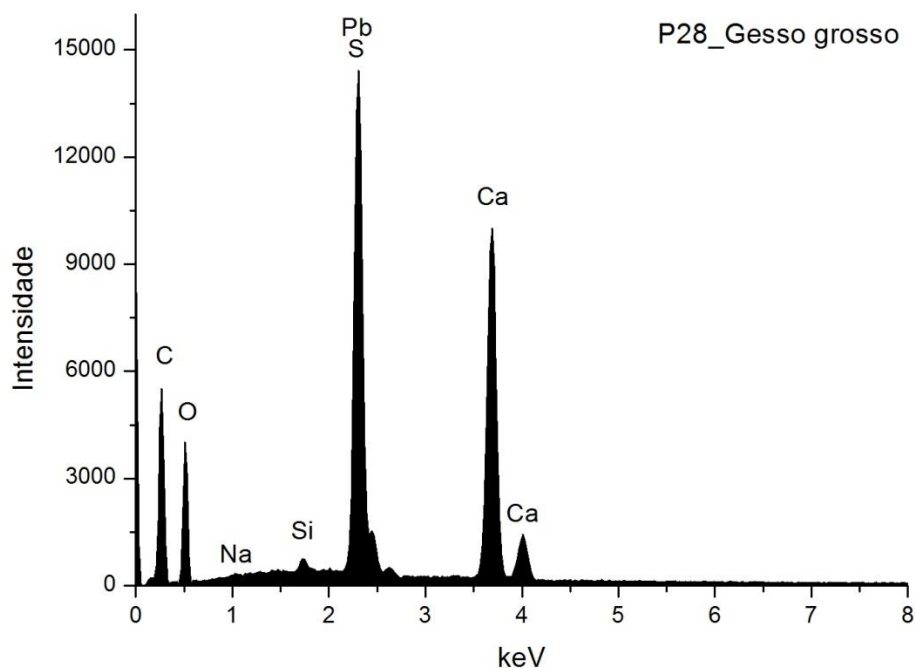


Fig. A I. 610 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.

	Ca	S	Pb	Si	Na	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	23,14	14,75	3,18	0,31	0,19	
<b>Wt norm 100%</b>	18,66	11,90	2,56	0,25	0,15	
<b>At norm 100%</b>	7,92	6,31	0,21	0,15	0,11	1,22

Tabela A I. 255 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo.

A deteção de Pb poderá dever-se a contaminação da camada de tinta branca aplicada sobre o ouro, que tem Pb na sua composição.

## P28\_ EDS\_GESSO FINO

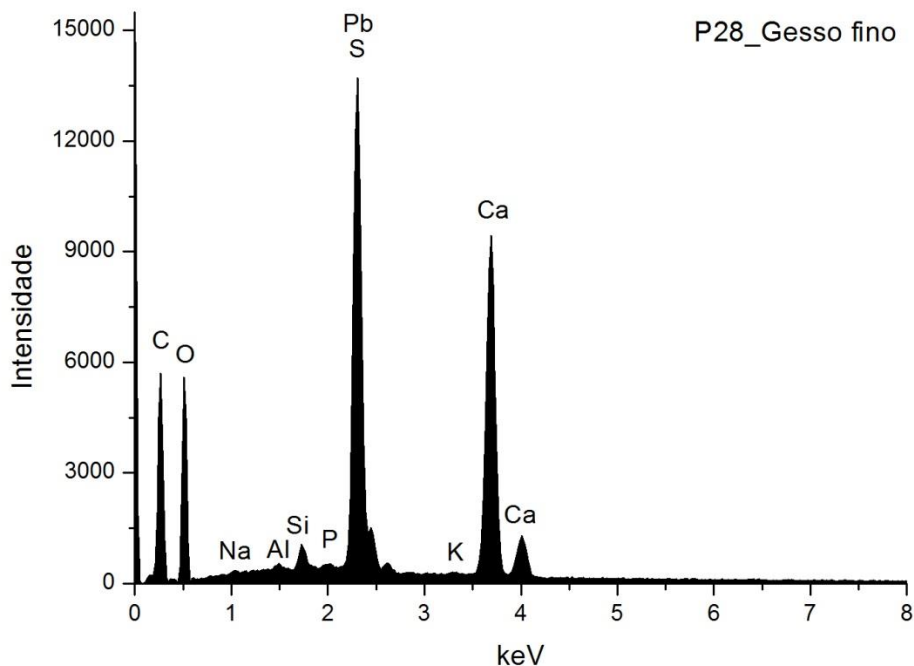


Fig. A I. 611 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Pb	Si	Al	P	Na	K	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	21,71	14,19	4,08	0,54	0,15	0,24	0,22	0,25	
<b>Wt norm 100%</b>	20,25	13,24	3,8	0,50	0,14	0,22	0,20	0,23	
<b>At norm 100%</b>	9,42	7,69	0,34	0,33	0,09	0,13	0,16	0,11	1,32

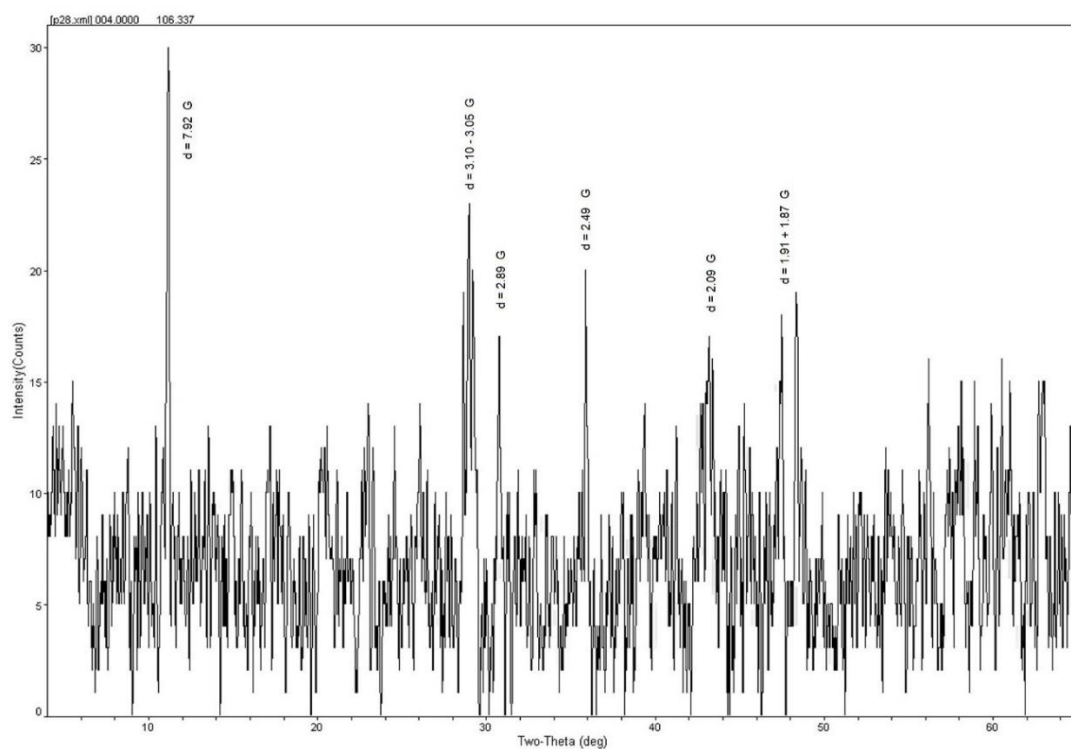
Tabela A I. 256 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos. Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.

A deteção de Pb poderá dever-se a contaminação da camada de tinta branca aplicada sobre o ouro, que tem Pb na sua composição.



## P28\_XRD\_PREPARAÇÃO BRANCA\_BASE DA AMOSTRA



**Fig. A I. 612 - Difratoograma obtido na base da camada de preparação branca (reverso da amostra).**

Identifica-se apenas gesso (G).

## P28\_EDS\_BOLO

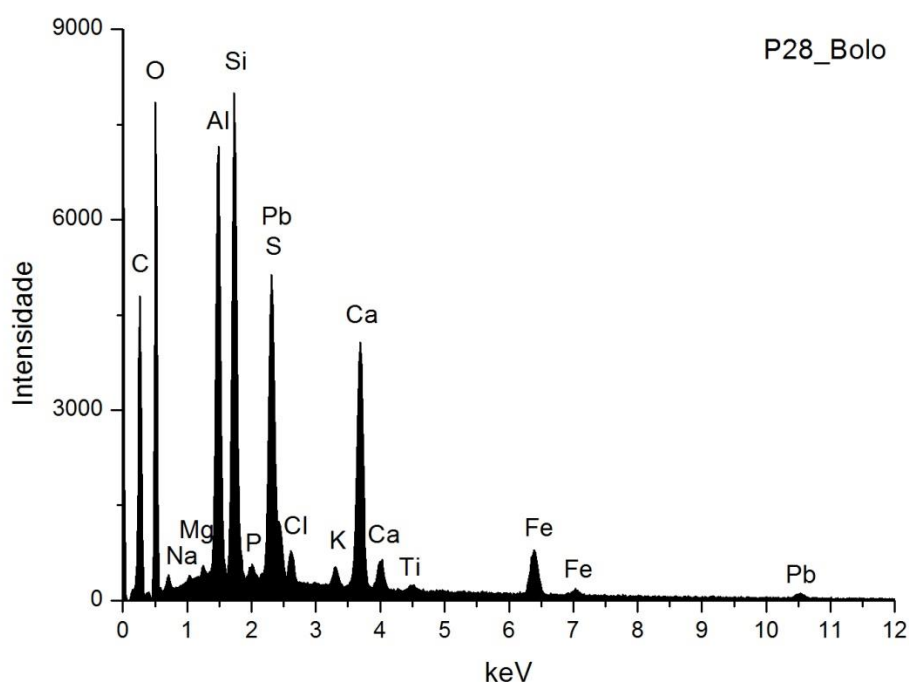


Fig. A I. 613 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Pb	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	6,63	7,20	4,11	4,99	0,22	0,48	8,52	0,24	0,31	5,12	
<b>Wt norm 100%</b>	6,96	7,56	4,32	5,24	0,24	0,50	8,95	0,25	0,32	5,38	
<b>At norm 100%</b>	4,68	5,30	1,46	0,48	0,18	0,24	4,22	0,21	0,13	3,17	1,13

Tabela A I. 257 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e o Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase.

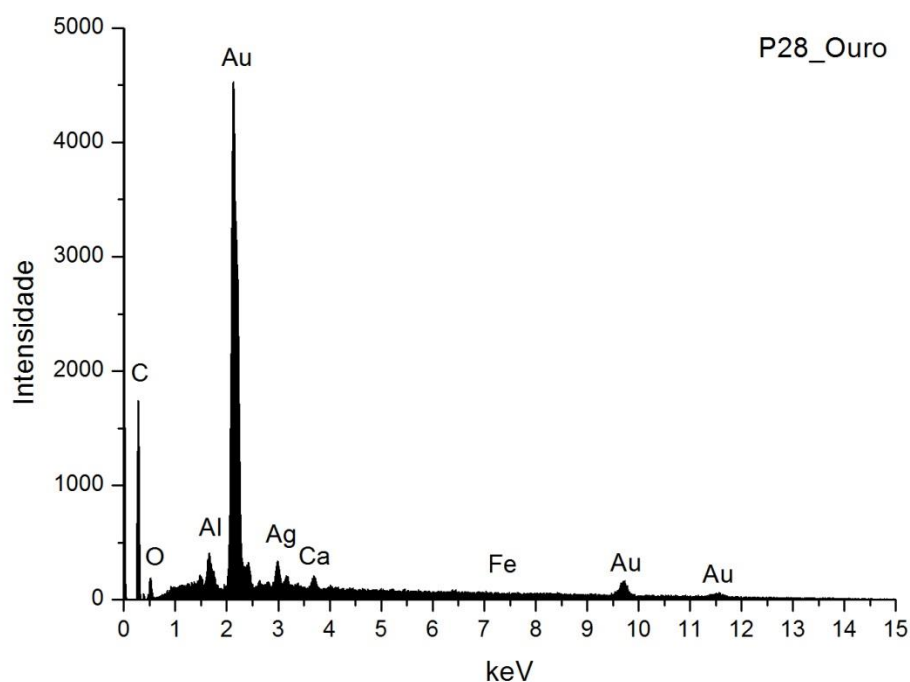
Nesta amostra a proporção de Ca e S em relação a Al e Si sugere uma maior concentração de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

A proporção de Fe sugere que este elemento estará presente também na estrutura de um pigmento vermelho de Fe, provavelmente um óxido.

A presença de Pb poderá indicar a adição de pigmentos ao bolo ou uma contaminação da camada de tinta branca aplicada sobre o ouro, ocorrida durante o polimento do corte estratigráfico.

Nesta amostra a concentração de Al é superior à concentração de Si, o que pode evidenciar o uso de cola de pele curtida com alúmen como aglutinante.

## P28\_ EDS\_OURO



**Fig. A I. 614 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	91,6	7,5	0,9	21,98

**Tabela A I. 258 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de elevada quilatagem.

## ANCEDE

### CAPELA DE NOSSA SENHORA DO BOM DESPACHO RETÁBULO LATERAL DA ADORAÇÃO DOS MAGOS

SEGUNDA METADE DO SÉC. XVIII



Fig. A I. 615

Altar lateral (Evangelho), em talha dourada e policromada, com representação iconográfica da Adoração dos Magos.

Assente sobre supedâneo, de planta reta, apresenta forma paralelepípedica com frontal pintado com rocalhas e folhas de acanto sobre fundo branco, enquadradas por sebastos e com um único pano central com fronteira.

Duas pilastras de fustes decorados por acantos entrelaçados definem o único tramo do retábulo e sustentam o arco de volta perfeita com lambrequins e sanefa ondulada, cujos drapeados direcionam a atenção do observador para a boca da tribuna, presos lateralmente por cordão e borlas.

No seu interior surge um conjunto escultórico com representação da Adoração dos Reis Magos.

O entablamento é rematado por sanefa com drapeados longos e presos com borlas nas extremidades.

Sobre o entablamento, e a enquadrar uma janela, surge o frontão do retábulo, de estrutura e decoração idênticas ao elemento anterior.

Neste exemplar procura-se reproduzir o desenho de obras de estilo joanino executadas nos grandes centros urbanos mas evidenciam-se deficiências técnicas na ausência de volume, profundidade, proporção e movimento.

### P3\_AMOSTRA DE OURO BRUNIDO



**Fig. A I. 616 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

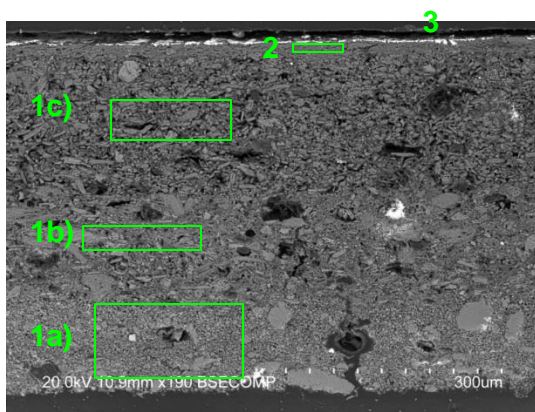
1 – Camada de preparação branca com partículas acastanhadas e pretas. As áreas acastanhadas terão origem na impregnação de uma substância filmogénea.

2 – Camada de bolo de cor vermelha, com algumas partículas pretas.



**Fig. A I. 617 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre o bolo.



**Fig. A I. 618 - SEM - BSE, ampliação 190 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM mas neste caso é evidente a separação entre a camada inferior à base de carbonato de cálcio e a camada superior à base de sulfato de cálcio:

1a) – Camada de carbonato de cálcio pouco compacta, identificável através da presença de cocólitos, e constituída por partículas de dimensão heterogénea. Espessura média de 130 µm.

1b) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio da forma anidra (gesso grosso). Camada relativamente homogénea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura média de de 130 µm.

1c) - Camada de sulfato de cálcio pouco compacta. A forma, tamanho e distribuição das partículas sugere o predomínio da forma diidratada (gesso fino).

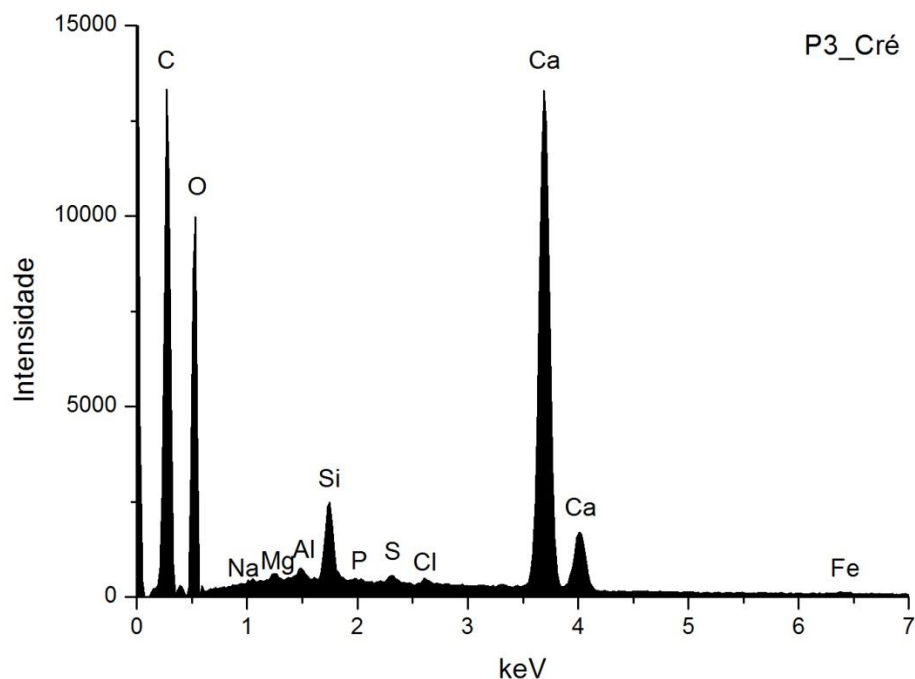
Camada relativamente homogênea, embora se observem vazios e algumas partículas de maior dimensão. Espessura de 160  $\mu\text{m}$ .

As partículas mais brilhantes dispersas são de sulfato de estrôncio (celestite).

2 – Camada compacta, de aspeto tipicamente argiloso, de estrutura tabular. É constituída por partículas de reduzida dimensão e hábito predominantemente lamelar. Tem aparência homogênea. Espessura média de 20  $\mu\text{m}$ .

3 – Folha metálica aplicada sobre o bolo.

### P3\_EDS\_CARBONATO DE CALCIO



**Fig. A I. 619 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1a) da imagem de SEM.**

	Ca	S	Si	Al	Fe	Mg	Na	Cl	P
<b>Wt %</b>	22,54	0,16	1,45	0,42	0,26	0,43	0,59	0,14	0,06
<b>Wt norm 100%</b>	16,36	0,12	1,05	0,30	0,19	0,31	0,43	0,10	0,04
<b>At norm 100%</b>	6,36	0,06	0,58	0,18	0,05	0,20	0,29	0,04	0,02

**Tabela A I. 259 - Tabela com os resultados da quantificação.**

A concentração de Ca sugere estarmos na presença de carbonato de cálcio em substituição do sulfato de cálcio anidro (gesso grosso), mais frequentemente apicado em estratos inferiores de preparação branca.

A deteção de P, na forma de fosfato de cálcio, é recorrente nas camadas de preparação.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como o quartzo e minerais argilosos.



### P3\_EDS\_GESSO GROSSO

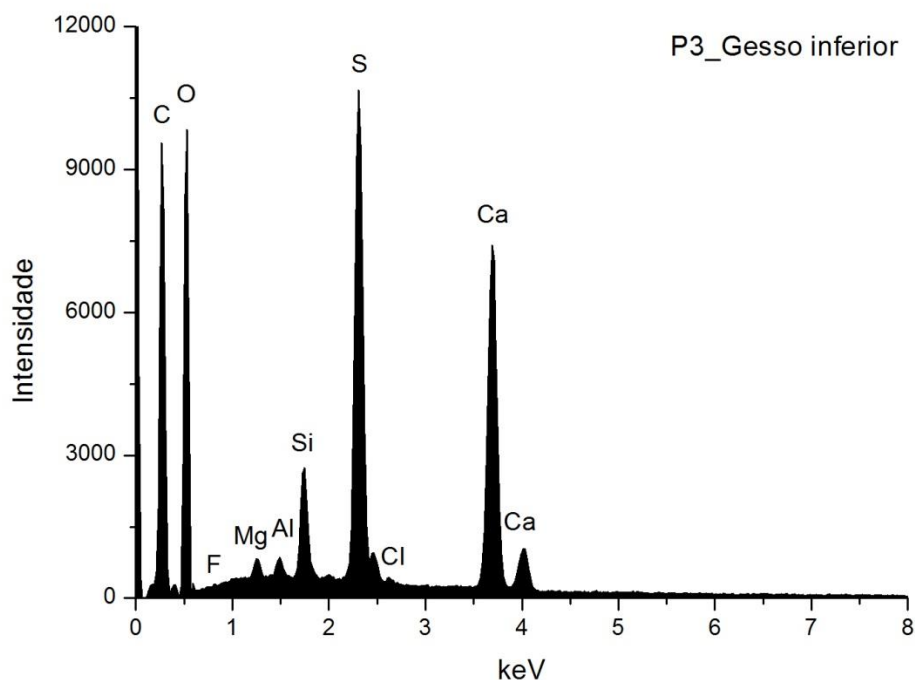


Fig. A I. 620 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1b) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	Cl	F	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	12,62	9,55	1,72	0,49	0,69	0,13	1,78	
<b>Wt norm 100%</b>	9,07	6,86	1,24	0,35	0,50	0,09	1,28	
<b>At norm 100%</b>	3,46	3,27	0,67	0,20	0,31	0,04	1,03	1,06

Tabela A I. 260 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

### P3\_EDS\_GESSO FINO

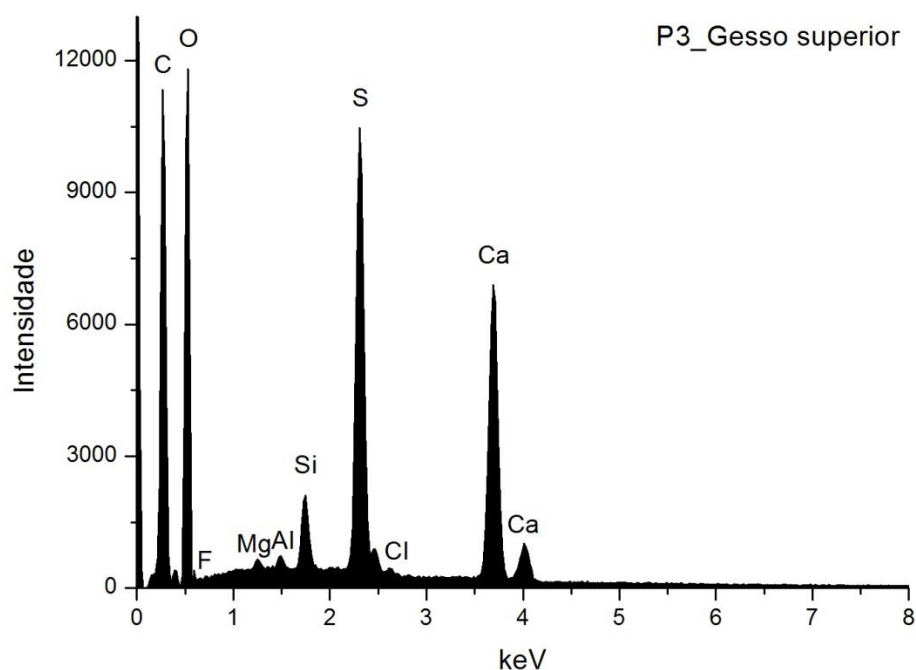


Fig. A I. 621 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1c) da imagem de SEM.

	Ca	S	Si	Al	Mg	Cl	F	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	10,69	9,46	1,39	0,45	0,59	0,22	2,46	
<b>Wt norm 100%</b>	6,77	6,00	0,88	0,28	0,37	0,14	1,56	
<b>At norm 100%</b>	2,54	2,81	0,47	0,16	0,23	0,06	1,23	0,90

Tabela A I. 261 - Tabela com os resultados da quantificação.

A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato.

Os restantes elementos que se detetam em menor concentração deverão relacionar-se com a presença de impurezas, nomeadamente de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

### P3\_EDS\_BOLO

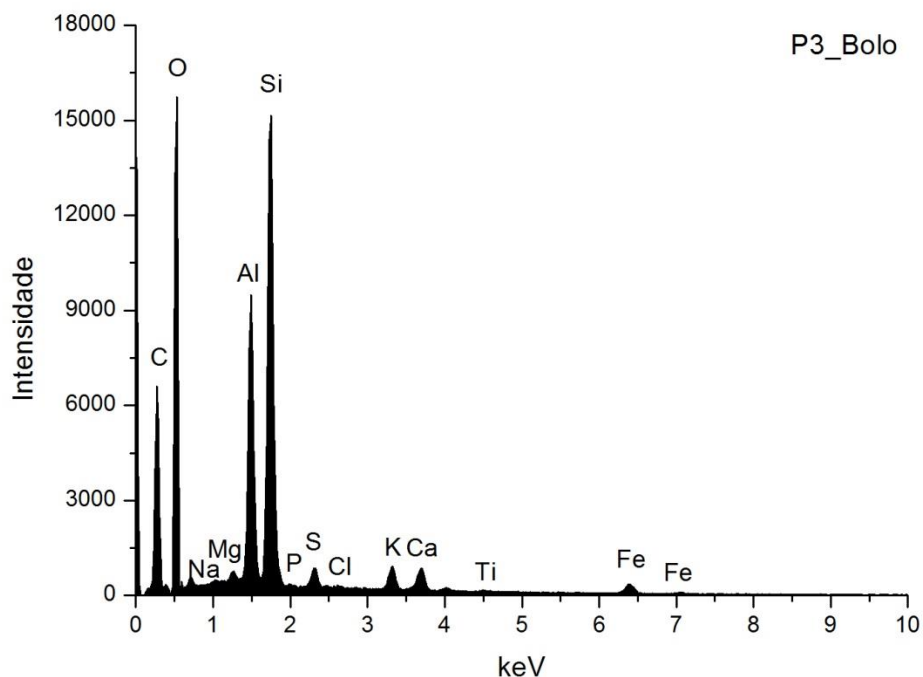


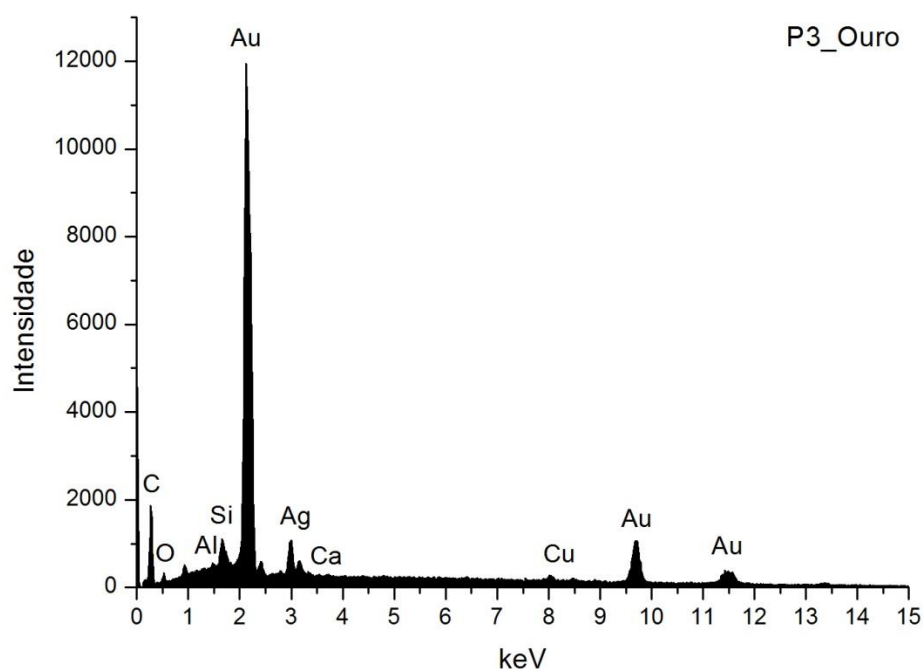
Fig. A I. 622 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	S	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	14,91	10,67	1,97	1,15	1,44	1,76	1,21	0,28	0,95	
<b>Wt norm 100%</b>	9,70	6,94	1,28	0,75	0,93	1,14	0,79	0,18	0,62	
<b>At norm 100%</b>	5,48	4,08	0,36	0,49	0,38	0,45	0,54	0,06	0,31	0,75

Tabela A I. 262 - Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo é constituído essencialmente por compostos de Al, Si e Fe que correspondem a minerais argilosos ricos em ferro. A razão atômica entre Al e Si sugere que os componentes principais são minerais argilosos de estrutura 1:1 como a caulinite. O Ti poderá estar presente na forma de anatase ou substituir o Si na estrutura da caulinite. O K sugere a presença de ilite ou feldspato potássico. O Mg e Ca sugerem a presença de esmectite. O Na sugere a presença de plagioclase. O Ca estará sobretudo associado ao S na estrutura de sulfato de cálcio adicionado ao bolo.

### P3\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 623 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

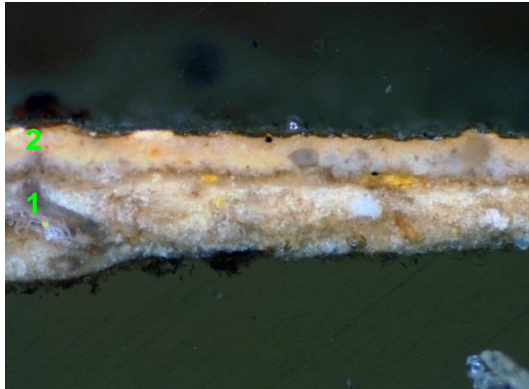
Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	85,2	13,2	1,6	20,46

**Tabela A I. 263 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em três diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de quilatagem inferior à maioria das amostras analisadas neste estudo.

## P12\_AMOSTRA DE OURO MATE



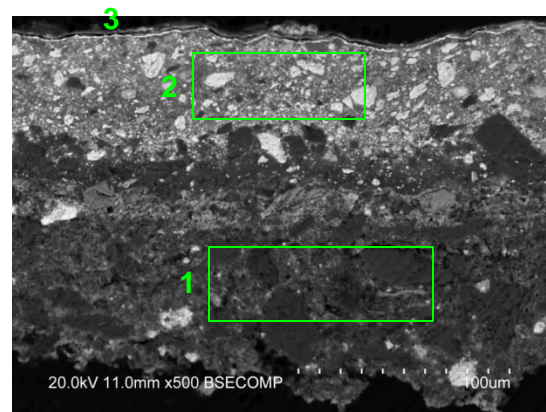
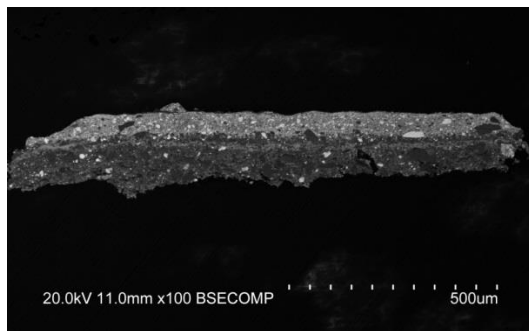
**Fig. A I. 624 - PLM – imagem com nicóis cruzados (ampliação original de 100 x):**

- 1 – Camada de preparação branca com áreas acastanhadas.
- 2 – Camada de tinta branca amarelada aplicada sob a folha de ouro. Entre os dois estratos parece haver partículas de auripigmento (sulfureto de arsénio).



**Fig. A I. 625 - PLM - imagem com nicóis paralelos (ampliação original de 100 x):**

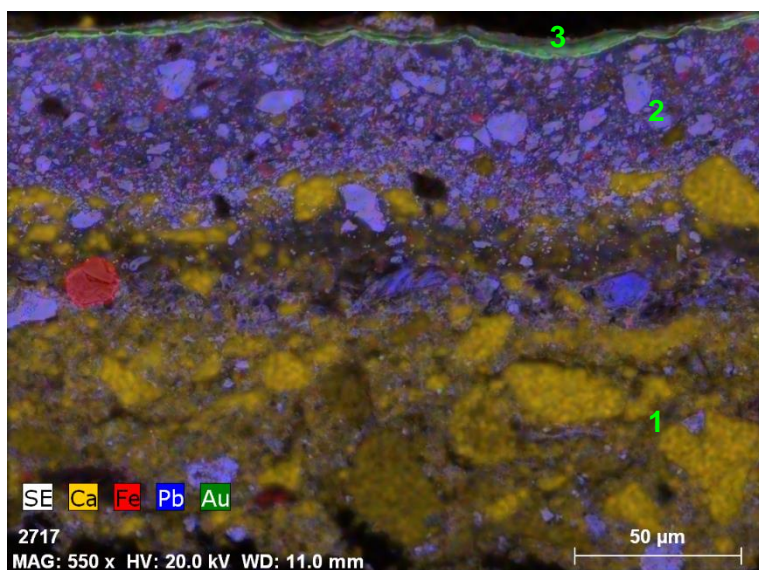
- 3 – Evidencia-se folha metálica aplicada sobre a camada branca amarelada.



**Figs. A I. 626 e A I. 627 - SEM - BSE, ampliação de 100 x e 500 x:**

Visualiza-se a mesma sequência de camadas observadas nas imagens de PLM:

- 1 – Camada de preparação constituída por partículas de forma e dimensão heterogénea à base de carbonato de cálcio. Espessura de 75 a 130 µm.
- 2 – Camada de tinta constituída por partículas de forma e dimensão heterogénea. A opacidade das partículas sugere que serão constituídas por elementos de número atómico mais elevado em relação às da camada inferior. Espessura de 45 a 65 µm.
- 3 – Folha metálica aplicada sobre a camada branca amarelada.



**Fig. A I. 628 - SEM – SE, mapa de distribuição elementar (ampliação 550 x):**

Os elementos selecionados permitem distinguir a camada de preparação (1) à base de sulfato de cálcio da camada de tinta branca (2) cujo componente principal é um pigmento à base de chumbo (branco de chumbo).

## P12\_ EDS\_PREPARAÇÃO BRANCA

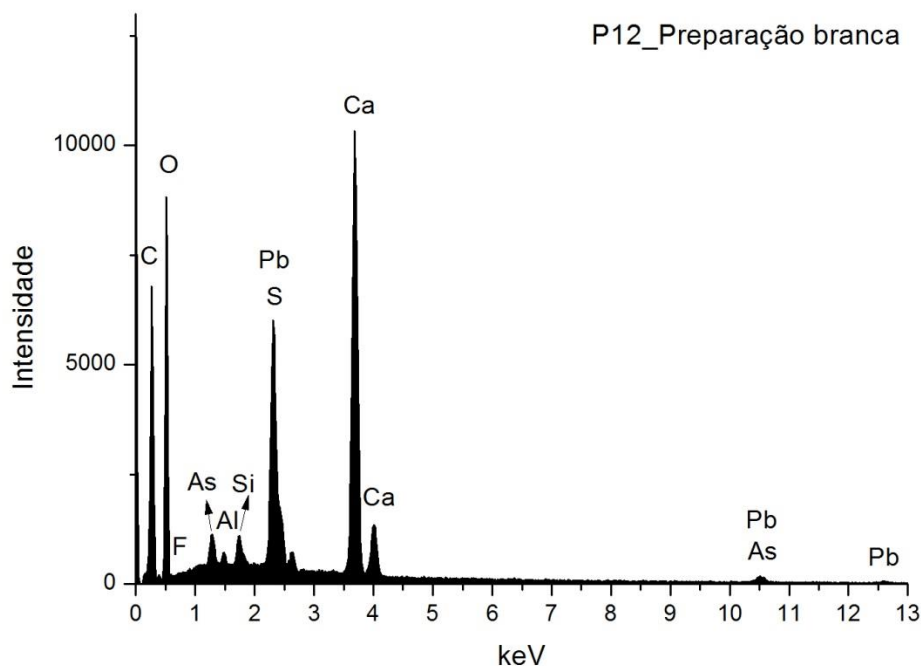


Fig. A I. 629 - Espectro de EDS da área assinalada na camada 1 da imagem de SEM.

	Ca	S	Pb	F	As	Si	Al	At norm 100% Ca/S
<b>Wt %</b>	19,83	4,03	3,22	2,33	0,81	0,59	0,34	
<b>Wt norm 100%</b>	17,64	3,58	2,86	2,08	0,72	0,52	0,30	
<b>At norm 100%</b>	7,46	1,89	0,23	1,85	0,16	0,32	0,19	3,94

Tabela A I. 264 - Tabela com os resultados da quantificação.

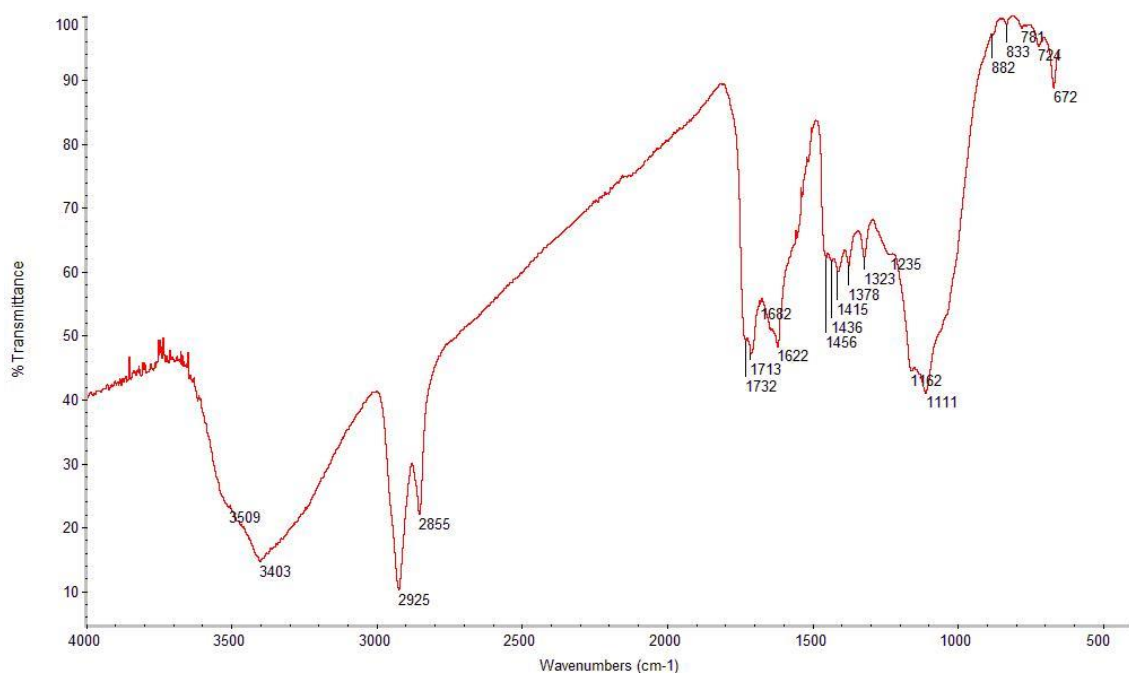
Os resultados sugerem que o componente principal da camada de preparação é o carbonato de cálcio.

A presença de S indica que o Ca poderá estar presente também na forma de sulfato.

A deteção de Pb poderá corresponder a adição de branco de chumbo.

Os restantes elementos dever-se-ão a vestígios de silicatos (Al e Si) e ainda a auripigmento, o pigmento amarelo à base de sulfureto de arsénio (As e S) que se evidencia entre a preparação e a camada de tinta branca nas imagens de PLM.

## P12\_FTIR\_PREPARAÇÃO BRANCA



**Fig. A I. 630 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada de preparação assinalada na camada 1 da imagem de SEM.**

### **Materiais identificados e atribuição das respetivas bandas**

#### Sulfato de cálcio diidratado:

3509 e 3403  $\text{cm}^{-1}$  - elongações O-H

1622  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H

1111  $\text{cm}^{-1}$  – elongação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

672  $\text{cm}^{-1}$  – deformação S-O em grupos  $\text{SO}_4^{2-}$

#### Cola animal (?):

2925  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-H

1456  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-H

#### Óleo:

2925, 2855 -  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$

1732, 1713  $\text{cm}^{-1}$  - elongações C=O

1456  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-H

1378  $\text{cm}^{-1}$  - deformação C-H

#### Vestígios de cerussite (?):

1415, 833  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

#### Outros carbonatos:

1415  $\text{cm}^{-1}$  - elongação C-O

882  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-O

#### Oxalatos:

1323  $\text{cm}^{-1}$  - elongação C-O simétrica em grupos  $\text{COO}^-$



## P12\_EDS CAMADA DE TINTA BRANCA\_CAMADA 2

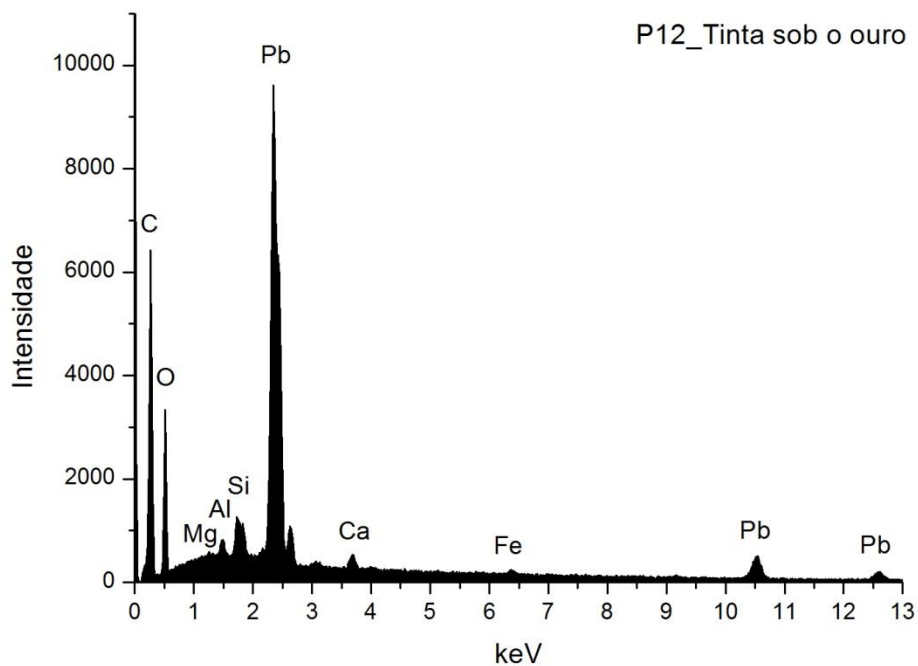


Fig. A I. 631 - Espectro de EDS recolhido da área assinalada na camada 2 da imagem de SEM.

	Ca	Si	Pb	Fe	Al	Mg	At norm 100% Al/Si
<b>Wt %</b>	0,97	0,65	32,75	0,64	0,43	0,40	
<b>Wt norm 100%</b>	1,26	0,84	42,5	0,84	0,56	0,52	
<b>At norm 100%</b>	0,72	0,69	4,71	0,34	0,47	0,49	0,68

Tabela A I. 265 - Tabela com os resultados da quantificação.

Os resultados sugerem o uso de branco de chumbo (Pb), provavelmente misturado com carbonato de cálcio (Ca), este último usado como extensor.  
Os restantes elementos estarão relacionados com vestígios de silicatos como quartzo e minerais argilosos.

## P12\_FTIR\_ CAMADA DE TINTA BRANCA\_CAMADA 2

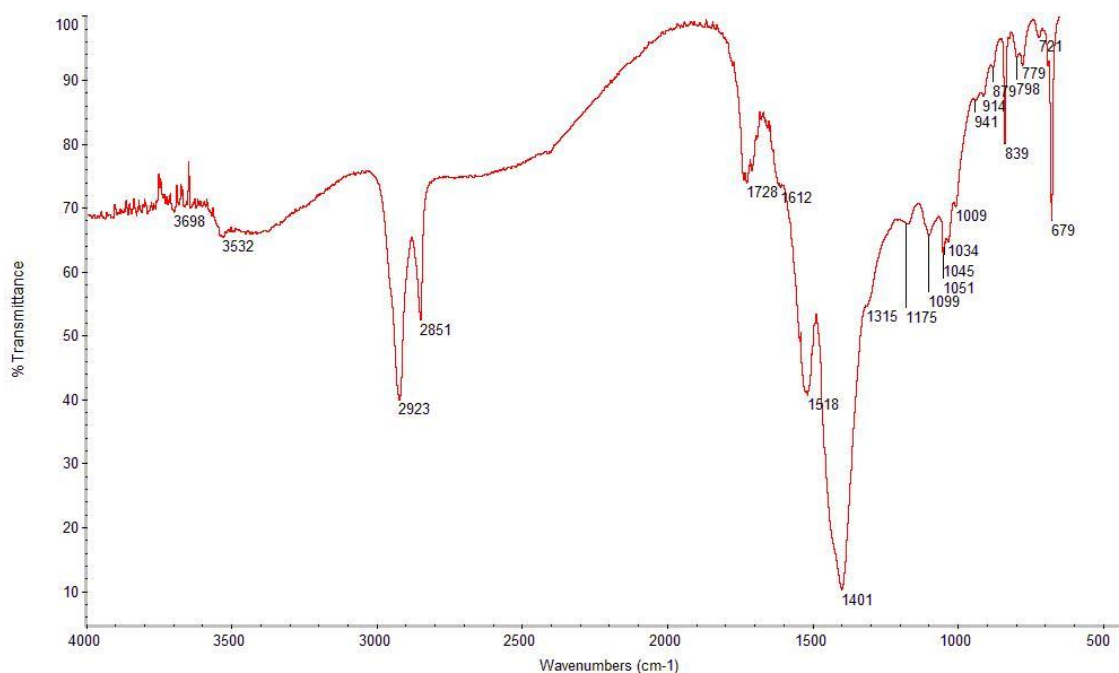


Fig. A I. 632 - Espectro de  $\mu$ FTIR da camada 2.

### Materiais identificados e atribuição das respectivas bandas

#### Óleo:

2923, 2851  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-H em grupos  $\text{CH}_2$   
1728, ~1710  $\text{cm}^{-1}$  - elongações C=O

#### Branco de chumbo:

1401, 839  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )  
679  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-O em grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )

#### Carboxilatos metálicos:

1518  $\text{cm}^{-1}$  – elongação C-O em grupos  $\text{COO}^-$

#### Minerais argilosos do grupo da caulinite:

3698  $\text{cm}^{-1}$  – elongações O-H  
1035  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O-Si  
1009  $\text{cm}^{-1}$  – elongação Si-O-Al  
914  $\text{cm}^{-1}$  – deformação O-H em grupos Al-OH  
798  $\text{cm}^{-1}$  – elongações Si-O

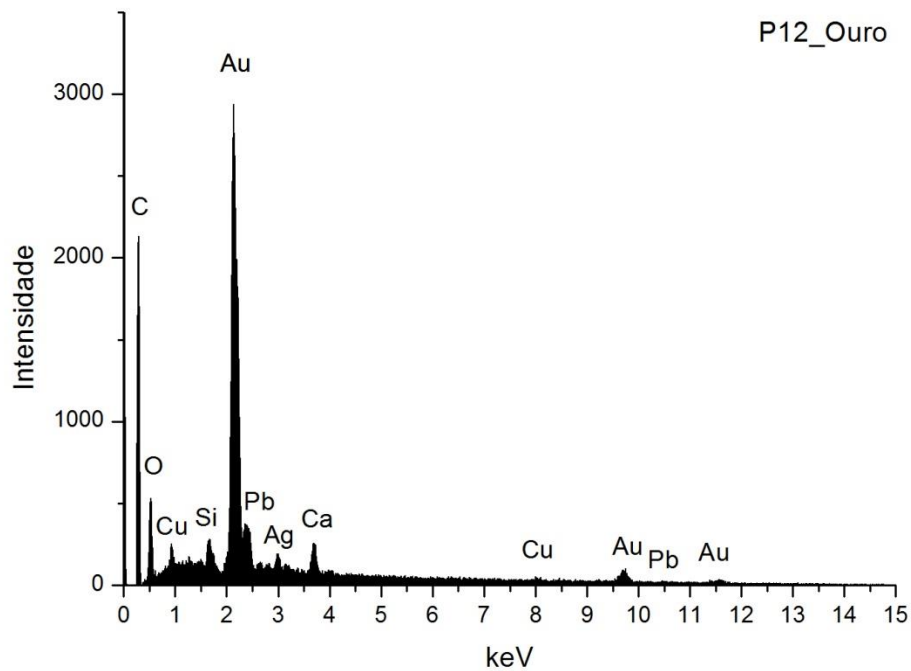
#### Oxalatos:

1612, 1315  $\text{cm}^{-1}$  – elongações C-O em grupos  $\text{COO}^-$

### Comentários

As bandas atribuídas aos minerais argilosos poderão relacionar-se igualmente com pigmentos terra.

## P12\_EDS\_OURO



**Fig. A I. 633 - Espectro de EDS da folha metálica assinalada na camada 3 da imagem de SEM.**

Wt norm 100%	Au	Ag	Cu	QUILATES
	79,3	15,8	4,9	19,04

**Tabela A I. 266 - Tabela com os resultados da quantificação.**

Os valores inscritos na tabela referem-se à média das medições efectuadas em dois diferentes pontos da mesma camada.

Os resultados apontam para uma liga de quilatagem inferior à maioria das amstras analisadas neste estudo.

**A II - Fichas das argilas e gessos de origem e composição conhecidas  
usados como referência**

ALV

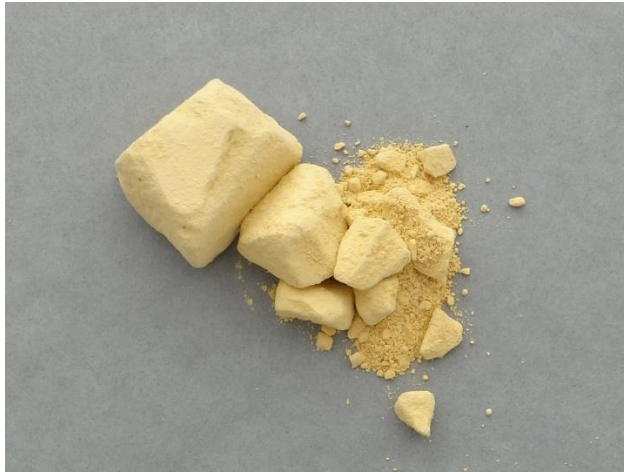


Fig. A II. 1 - Argila caulinítica de Alvarães, também designada por caulino vermelho de Alvarães, por ser o mais escuro de entre os extraídos naquela exploração.

A fração <2  $\mu\text{m}$  é dominante (51%).

ALV\_SEM-EDS\_< 63  $\mu\text{m}$ \_PÓS\_NATURAL

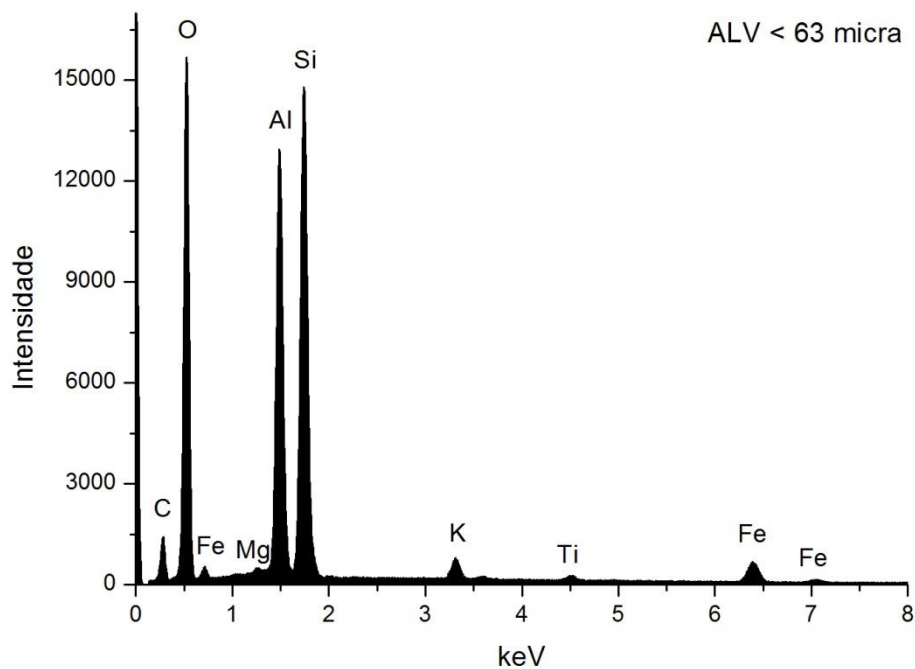


Fig. A II. 2 - Espectro de SEM-EDS da fração < 63  $\mu\text{m}$ .

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	At norm 100% Al/Si
	14,20	13,10	2,62	0,38	0,94	0,32	1,04

Tabela A II. 1- Tabela com os resultados da quantificação.

A argila de Alvarães é constituída sobretudo por minerais argilosos do grupo da caulinite (estrutura 1:1): a razão Al/Si é próxima de 1. O Ti pode estar presente na estrutura da caulinite e na forma de anatase.

Os teores de K e Fe sugerem presença de ilite.

Mg sugere a presença de esmectite.

### ALV\_XRF\_<63 µm

Wt norm 100%	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	9,8	48,9	31,2	5,9	0,3	2,2	0,1	1,1	0,3

Tabela A II. 2- Tabela com os resultados da quantificação.

Os resultados de XRF coincidem com os da análise por EDS.

O baixo valor da perda ao rubro indica um baixo grau de hidratação, ausência de carbonatos e baixo teor de matéria orgânica.

### ALV\_XRD\_ < 63 µm \_ PÓS

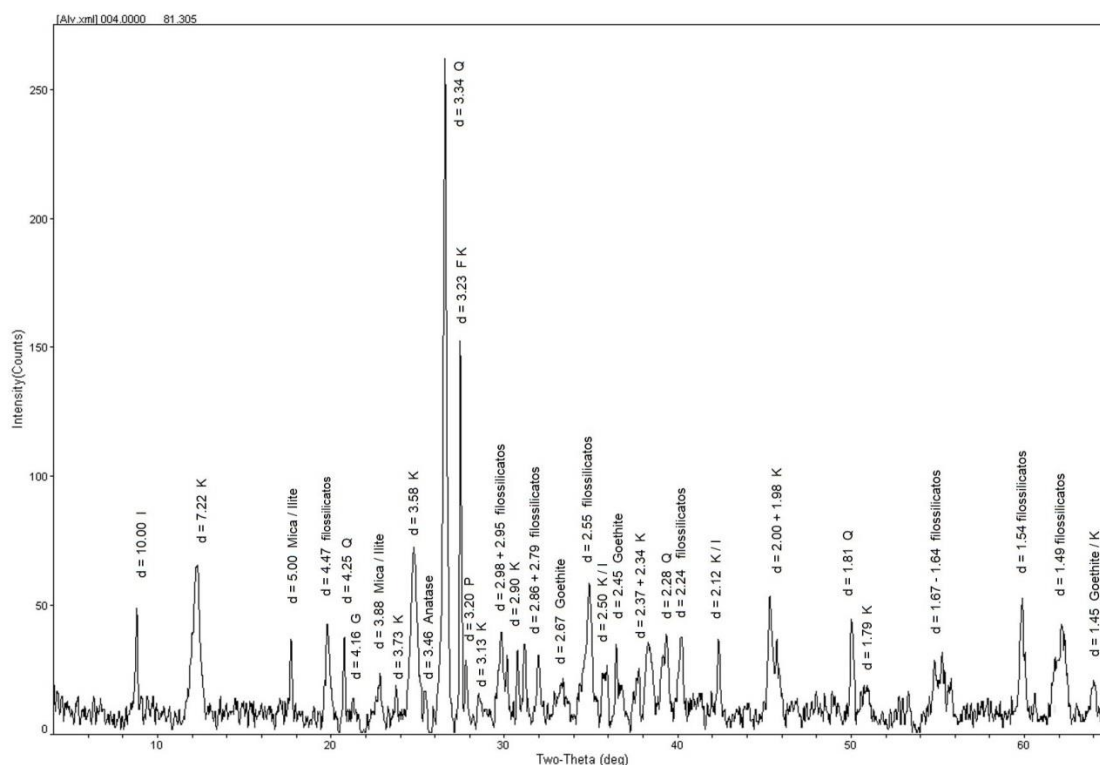


Fig. A II. 3 - Difratoograma da fração < 63 µm.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	QUARTZO	FELDSPATO K	FELDSPATO Na	GOETHITE
	26,3	41,7	18,8	10,5	2,0	0,8

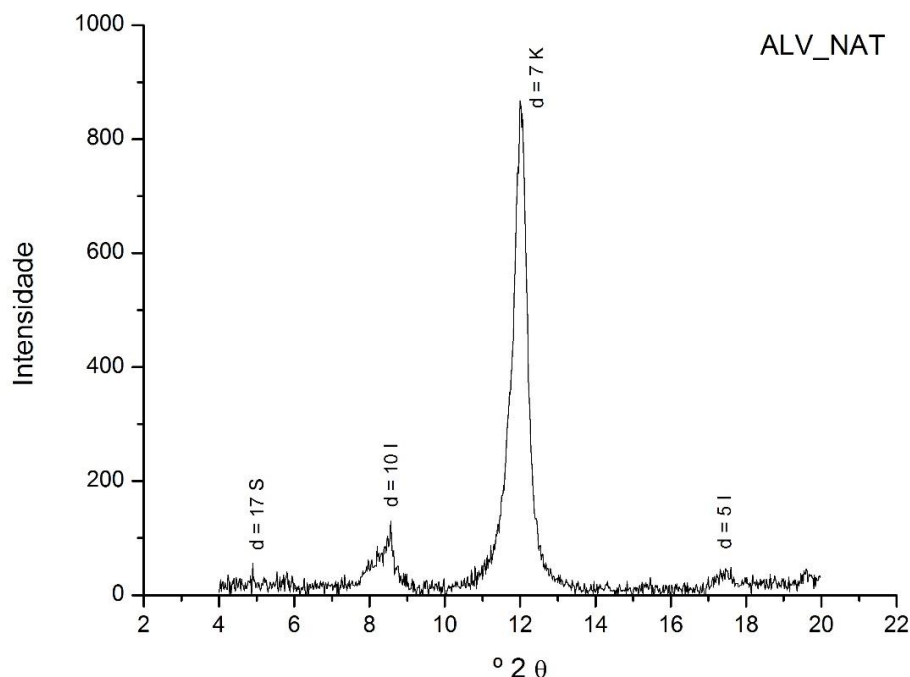
Tabela A II. 3- Tabela com os resultados da quantificação.

As fases cristalinas dominantes são os minerais argilosos e o quartzo (Q). O feldspato potássico (FK) ocorre também em concentração elevada. Em quantidade reduzida regista-se a ocorrência de plagioclase (P). A goethite e a anatase são vestigiais.

A fração < 2 µm revelou que o mineral mais abundante é a caulinite (K). A ilite (I) é o segundo mineral argiloso mais abundante.

Os minerais expansivos não são detetáveis através do difratograma da fração <63 µm. Detetam-se vestígios de esmectite através dos difratogramas do agregado orientado da fração <2 µm, cuja presença se confirma apenas através da análise por SR-XRD.

# ALV\_XRD\_< 2 $\mu$ m \_ LÂMINA AO NATURAL



**Fig. A II. 4 - Difratoograma da fração < 2 $\mu$ m. Agregado orientado ao natural.**

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	ESMECTITE
	20,6	79,1	0,4

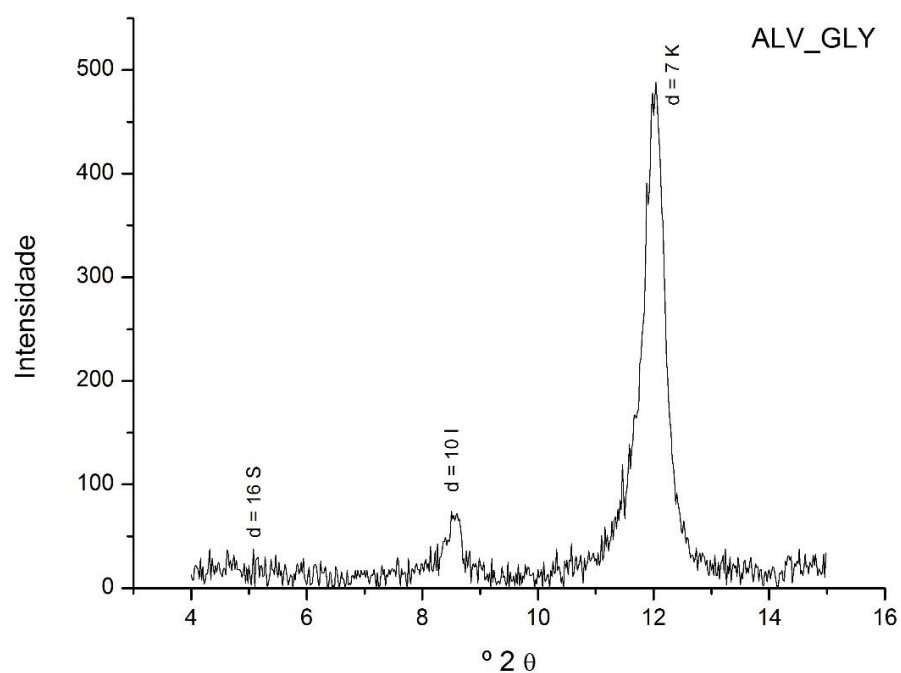
**Tabela A II. 4- Tabela com os resultados da quantificação.**

A caulinite (K) caracteriza-se por apresentar o pico principal (7 Å) bem definido, que não sofre expansão na amostra glicolada e é suprimido quando a amostra sofre aquecimento a 550°C.

No caso da ilite (I), o pico de 10 Å mantém a sua posição inalterada na amostra glicolada e aquecida a 550°C.

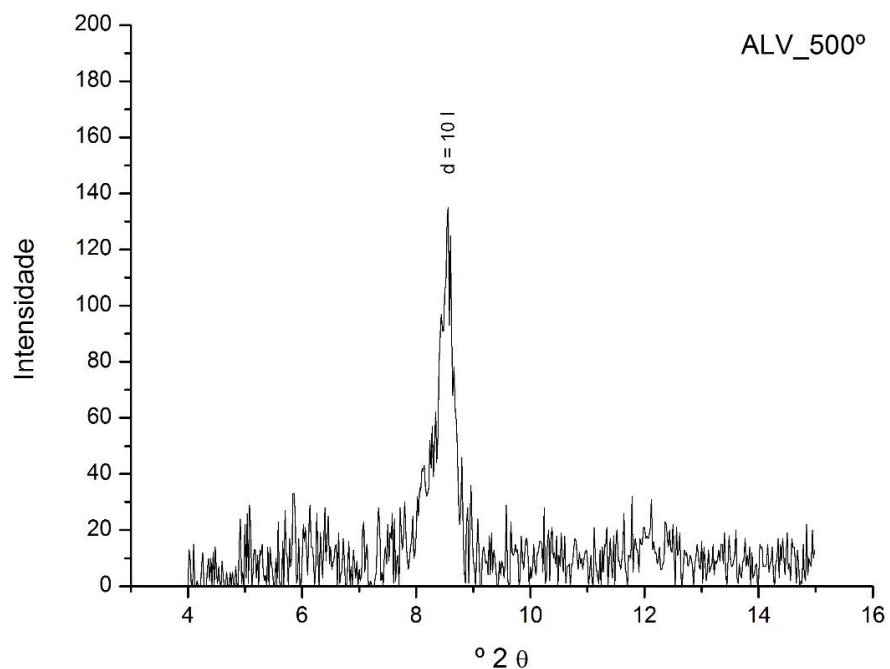
Identificam-se vestígios de esmectite (S) através do pico de 17 Å que não se confirmam através do difratograma da amostra glicolada mas apenas pela análise por SR-XRD.

**ALV\_XRD\_ <2  $\mu$ m \_GLICOLADA**



**Fig. A II. 5 - Difratoograma da fração < 2 $\mu$ m glicolada.**

**ALV\_XRD\_ < 2  $\mu$ m \_ AQUECIDA 500°C**



**Fig. A II. 6 - Difratoograma da fração < 2 $\mu$ m aquecida a 500°C.**



# ALV\_SR-XRD\_ < 63 µm\_PÓS

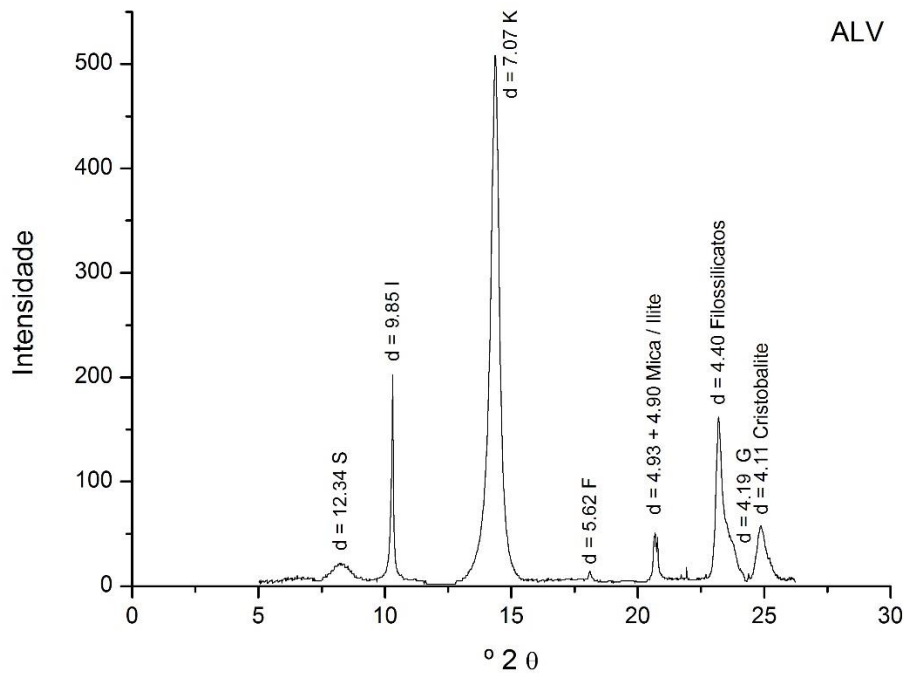


Fig. A II. 7 - Difratoograma da fração < 63µm.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	ESMECTITE
	15,3	83,1	1,6

Tabela A II. 5- Tabela com os resultados da quantificação.

O mineral argiloso dominante é a caulinite (K), identifica-se ilite (I) em menor concentração. A esmectite é vestigial (S).

Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química e da análise do agregado orientado por XRD convencional.

Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos associado aos minerais argilosos, como feldspatos (F).

## RESULTADOS DE SEM-EDS PARA OS CORTES DOS PROVETES PREPARADOS COM AGLUTINANTES

### ALV\_SEM\_C. COELHO

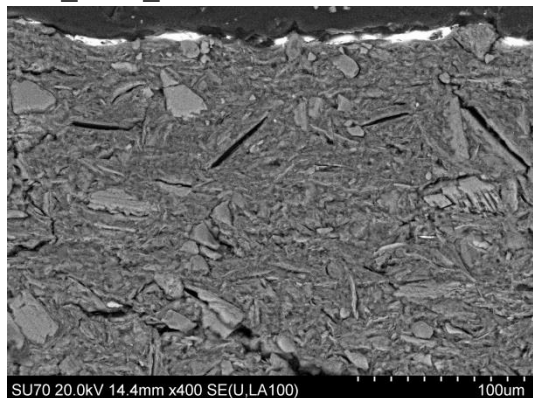


Fig. A II. 8 – Corte do provete preparado com cola de coelho.

### ALV\_SEM-EDS\_PROVETE C. COELHO

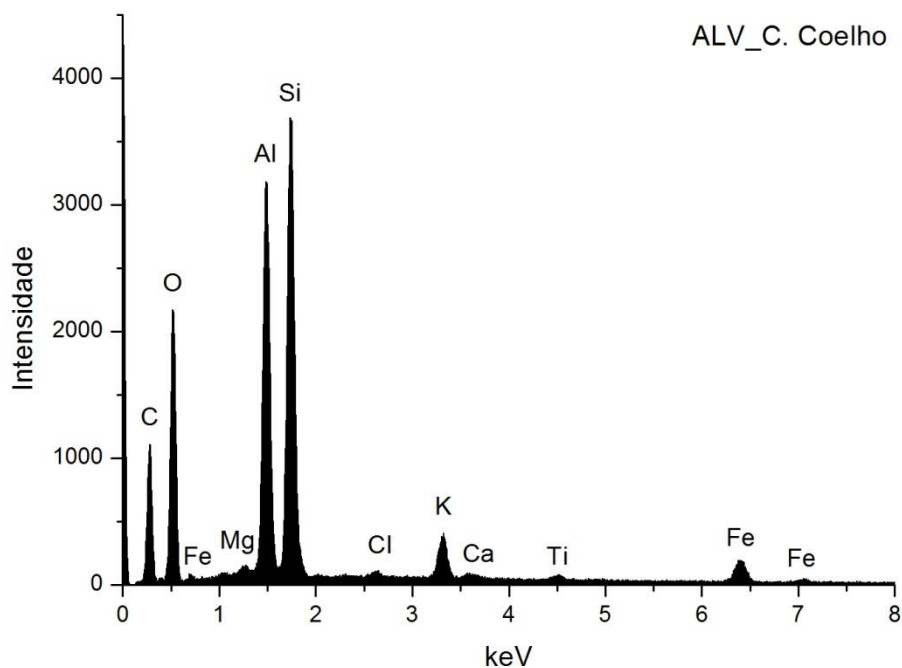


Fig. A II. 9 - Espectro de SEM-EDS do provete preparado com cola de coelho.

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	Cl	At norm 100% Al/Si
	11,87	10,67	2,95	0,26	1,83	0,07	0,34	0,18	0,94

Tabela A II. 6- Tabela com os resultados da quantificação.

Os resultados de SEM-EDS são semelhantes aos obtidos para a amostra ao natural.

## ALV\_SEM-EDS\_PROVETE C. PELICA

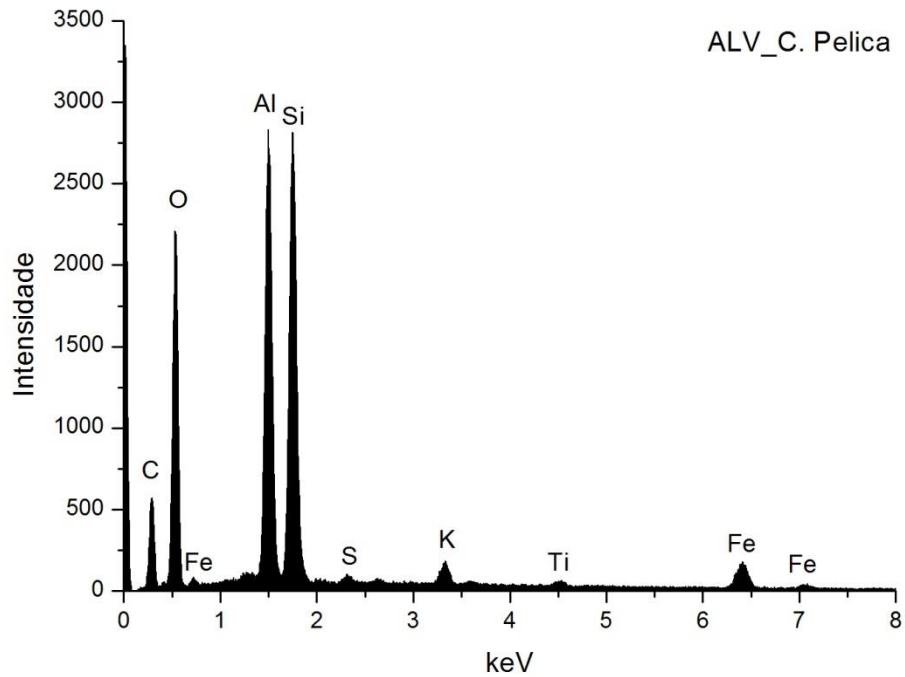


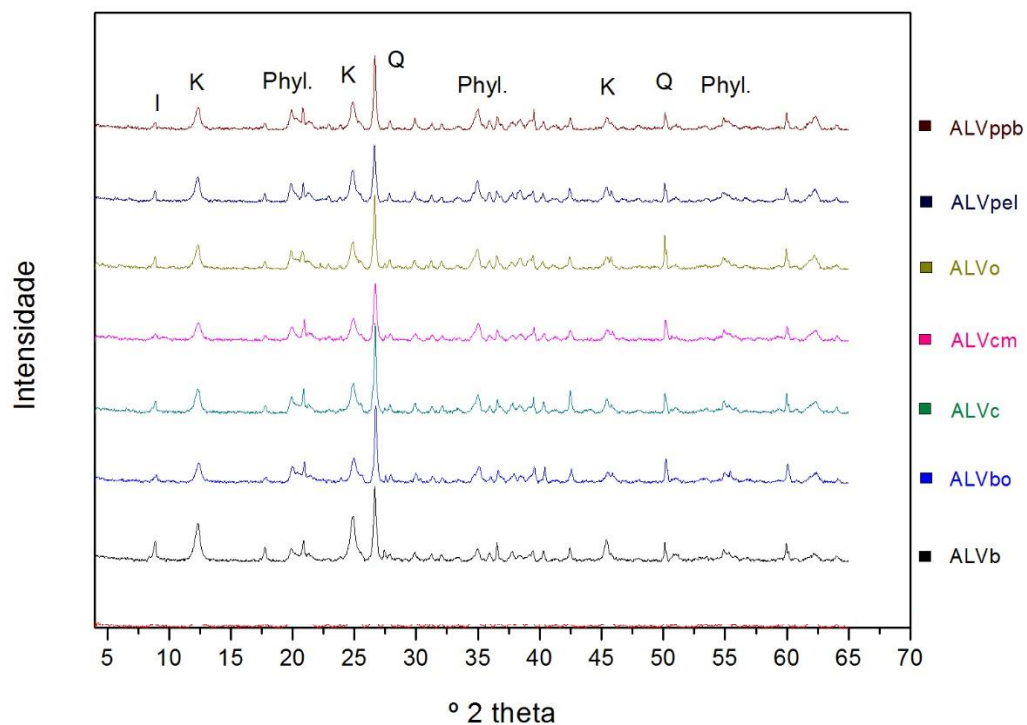
Fig. A II. 10 - Espectro de SEM-EDS do provete preparado com cola de pelica.

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	K	Ti	S	At norm 100% Al/Si
	11,87	12,07	4,69	1,09	0,44	0,22	1,06

Tabela A II. 7- Tabela com os resultados da quantificação.

Comparativamente com o espectro obtido para a cola de coelho as variações incidem sobretudo no aumento do valor da razão atômica Al/Si e da concentração de Al e Fe, que estarão relacionados com os compostos utilizados no processo de curtimenta.

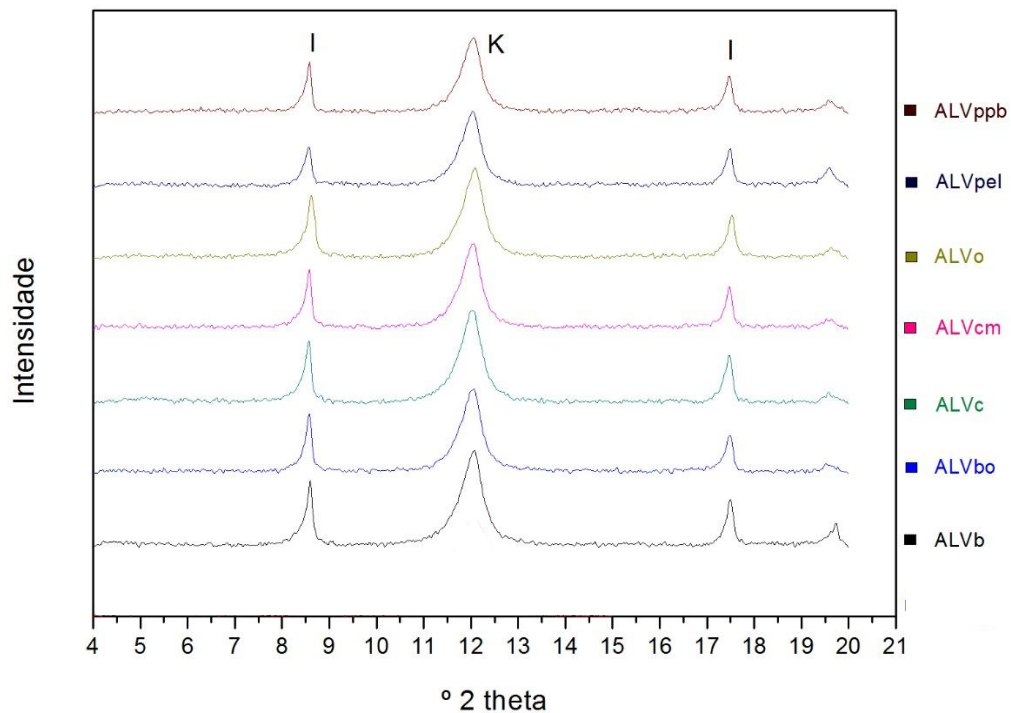
## ALV\_XRD\_PROVETES\_SOBREPOSIÇÕES\_POS



**Fig. A II. 11 – Sobreposição dos difratogramas obtidos para as amostras em pó dos provetes preparados com os diferentes aglutinantes.**

Os difratogramas obtidos para os provetes são semelhantes ao da amostra ao natural, o que sugere que o aglutinante não introduz interferência nos resultados da análise mineralógica.

## ALV\_XRD\_PROVETES\_SOBREPOSIÇÕES\_LAMINAS



**Fig. A II. 12 - Sobreposição dos difratogramas obtidos para as lâminas dos provetes preparados com os diferentes aglutinantes.**

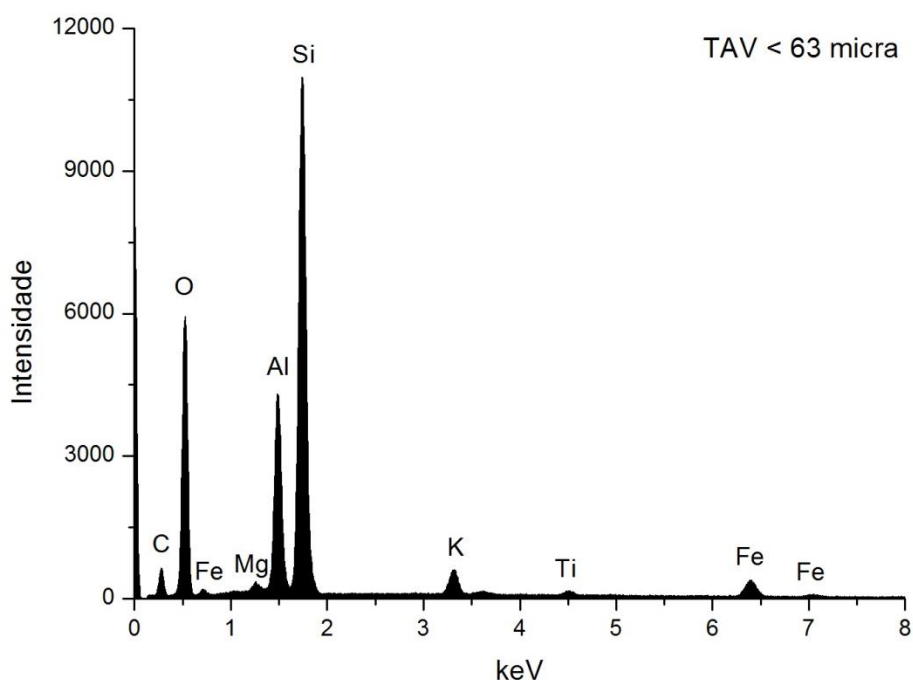
Os difratogramas obtidos para os provetes são semelhantes ao da amostra ao natural, o que sugere que o aglutinante não introduz interferência nos resultados da análise mineralógica.

**TAV**



**Fig. A II. 13** - Argila caulinítico-ilítica de Taveiro.  
A fração <2  $\mu\text{m}$  é dominante (55%).

**TAV\_SEM-EDS\_< 63 $\mu\text{m}$ \_NATURAL**



**Fig. A II. 14** - Espectro de SEM-EDS da fração < 63 $\mu\text{m}$ .

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	At norm 100% Al/Si
	21,90	9,33	2,98	0,63	1,62	0,41	0,44

**Tabela A II. 8** - Tabela com os resultados da quantificação.

A argila de Taveiro é caulinítico-ilítica. Deteta-se maior percentagem de K do que em ALV. É também a mais vermelha de todas as referências de argilas de depósitos conhecidos e a que tem maior percentagem de Fe.

A razão Al/Si na fração < 63 estará relacionada com a menor percentagem de minerais argilosos com estrutura 1:1.

Também se assinala a presença de Mg que pode estar relacionada com a presença de traços de esmectite.

TAV\_XRF\_<63 µm

Wt norm 100%	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	5,6	69,1	16,9	4,4	0,8	1,8	0,2	0,1	0,9	0,1

Tabela A II. 9- Tabela com os resultados da quantificação.

Os resultados de XRF coincidem com os da análise por EDS.  
O baixo valor da perda ao rubro indica um baixo grau de hidratação e baixo teor de carbonatos e matéria orgânica.

TAV\_XRD\_ < 63 µm \_ PÓS

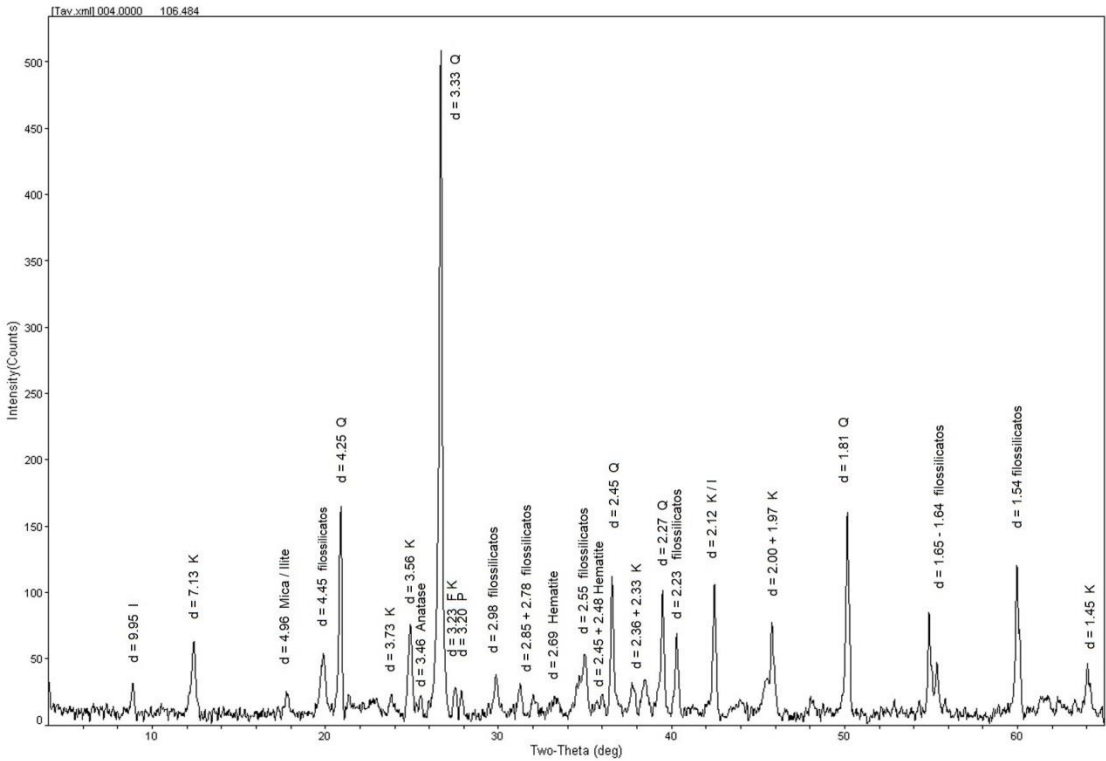


Fig. A II. 45 - Difratoograma da fração < 63µm.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	QUARTZO	FELDSPATO K	FELDSPATO Na	HEMATITE
	23,6	44,6	25,6	1,9	1,9	2,4

Tabela A II. 10- Tabela com os resultados da quantificação.

As fases cristalinas dominantes são os minerais argilosos e o quartzo (Q). Os feldspatos (FK; P) ocorrem em concentração reduzida, assim como a hematite. Regista-se a ocorrência vestigial de anatase.  
A fração < 2 µm revelou que os dois minerais mais abundantes são a caulinite (K) e a ilite (I).  
Os minerais expansivos presentes não são detetáveis através do difratograma da fração <63 µm. Detetam-se vestígios de esmectite através dos difratogramas do agregado orientado da fração <2 µm, cuja presença se confirma apenas através da análise por SR-XRD.

# TAV\_XRD\_ < 2 μm \_ LÂMINA AO NATURAL

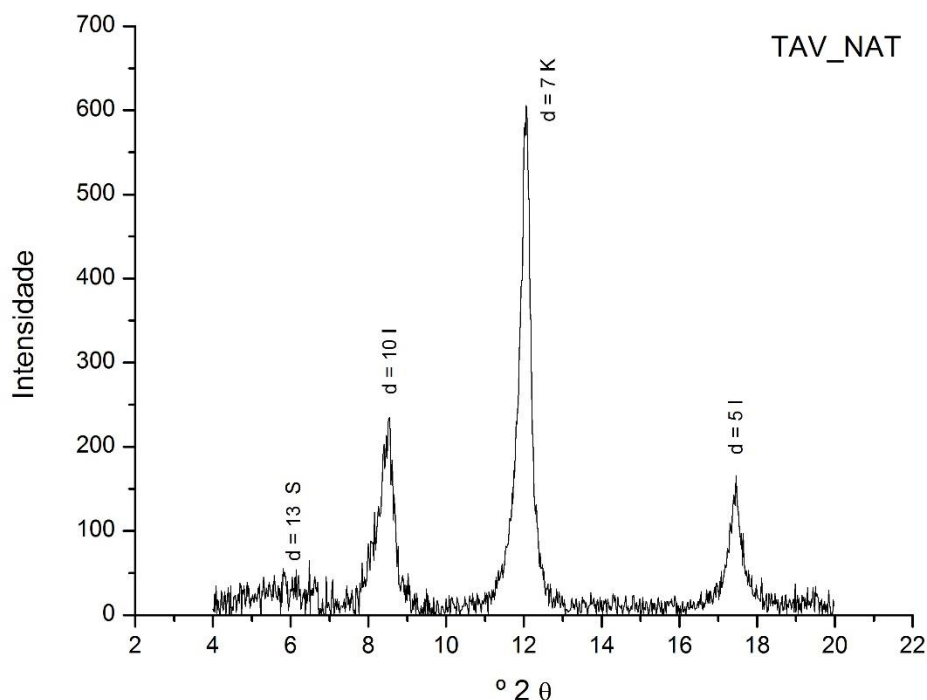


Fig. A II. 16 - Difratoograma da fração < 2μm. Agregado orientado ao natural.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	ESMECTITE
	47,2	49,8	2,9

Tabela A II. 11- Tabela com os resultados da quantificação.

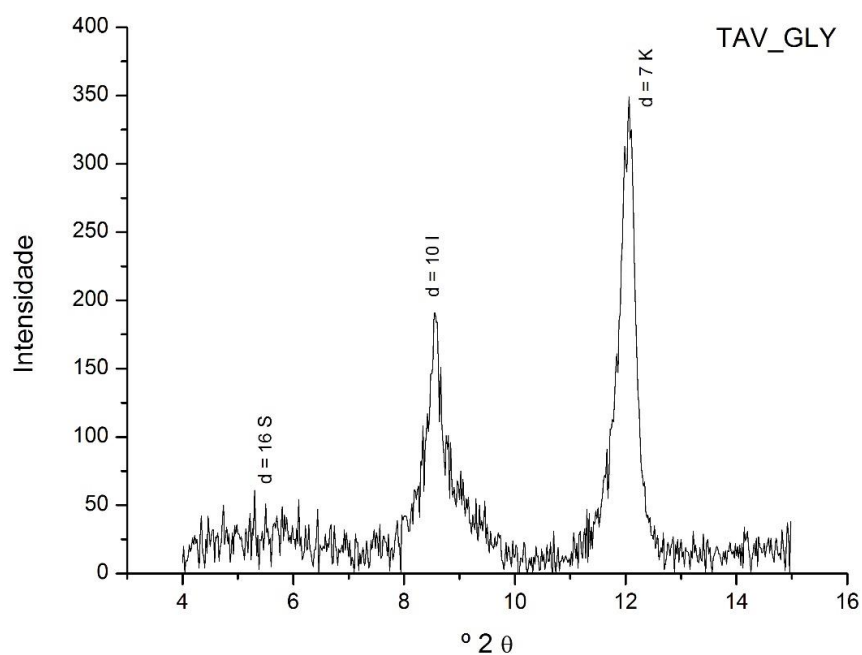
Difratoograma da fração argilosa da referência de Taveiro. A caulinite (K) caracteriza-se por apresentar o pico principal (7 Å) bem definido, que não sofre expansão na amostra glicolada. Não é completamente suprimido quando a amostra sofre aquecimento a 550°C, provavelmente por não ter permanecido tempo suficiente na mufla.

No caso da illite (I), o pico de 10 Å mantém a sua posição inalterada na amostra glicolada e aquecimento a 550°C.

Identificam-se vestígios de esmectite (S) através do pico de 13 Å. O espaçamento *d* altera-se para 16 Å na amostra glicolada, suportando a identificação. Os vestígios de esmectite são confirmados através da análise por SR-XRD.

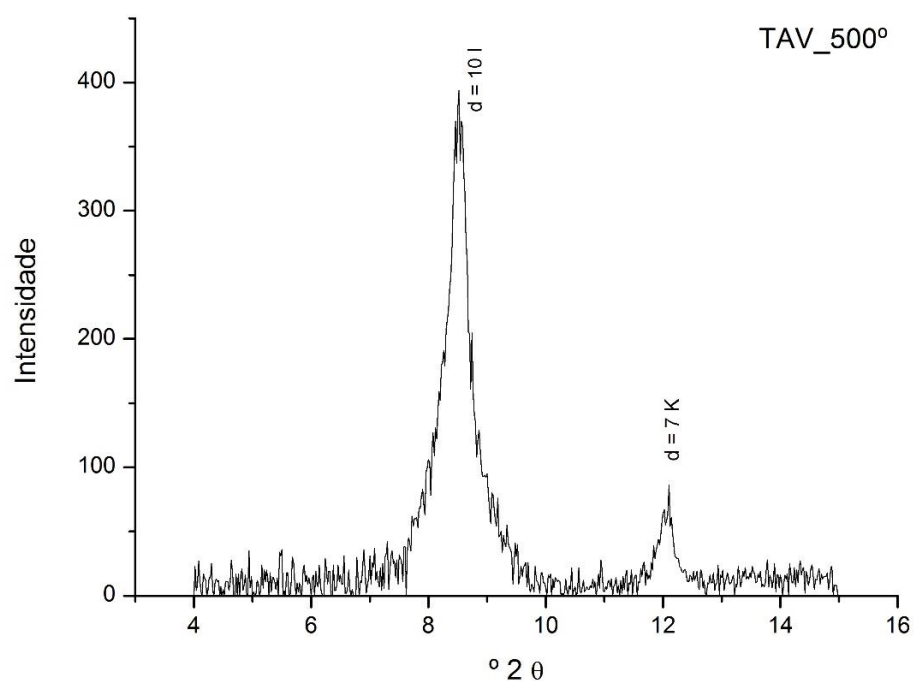


**TAV\_XRD\_ < 2  $\mu$ m \_GLICOLADA**



**Fig. A II. 17- Difratoograma da fração < 2 $\mu$ m glicolada.**

**ALV\_XRD\_ < 2  $\mu$ m \_AQUECIDA 500°C**



**Fig. A II. 18 - Difratoograma da fração < 2 $\mu$ m aquecida a 500°C.**

# TAV\_SR-XRD\_< 63 μm\_PÓS

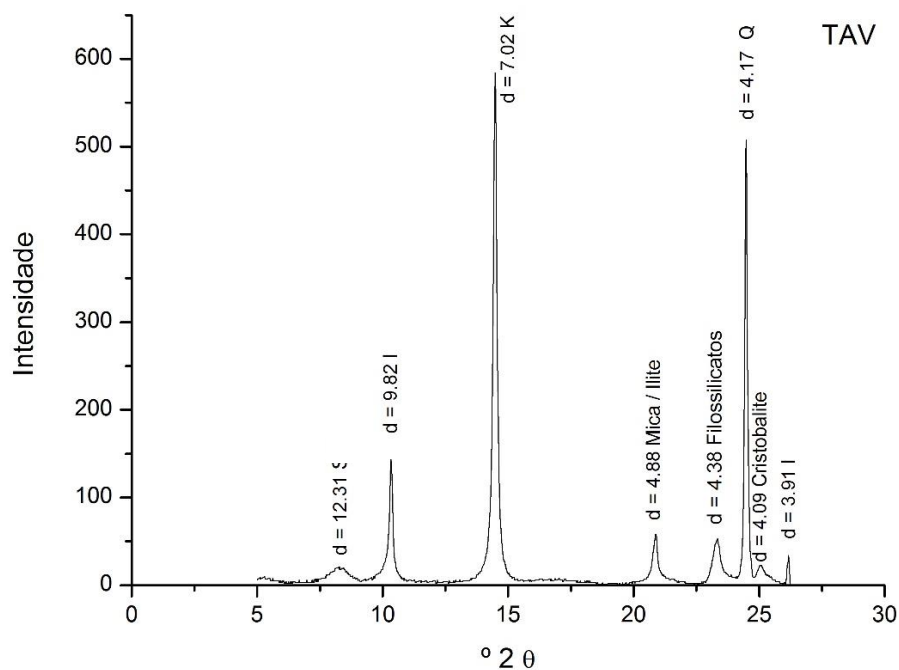


Fig. A II. 19 - Difratoograma da fração < 63μm.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	ESMECTITE
	29,9	66,8	3,3

Tabela A II. 12- Tabela com os resultados da quantificação.

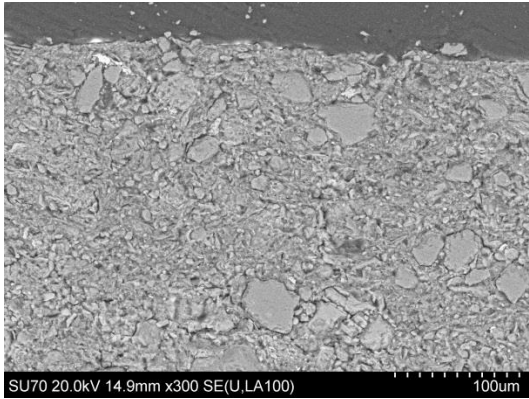
O mineral argiloso dominante é a caulinite (K), identifica-se ilite (I) em menor concentração. A esmectite (S) é vestigial.

Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química e da análise do agregado orientado por XRD convencional.

Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos associado aos minerais argilosos, como quartzo (Q).

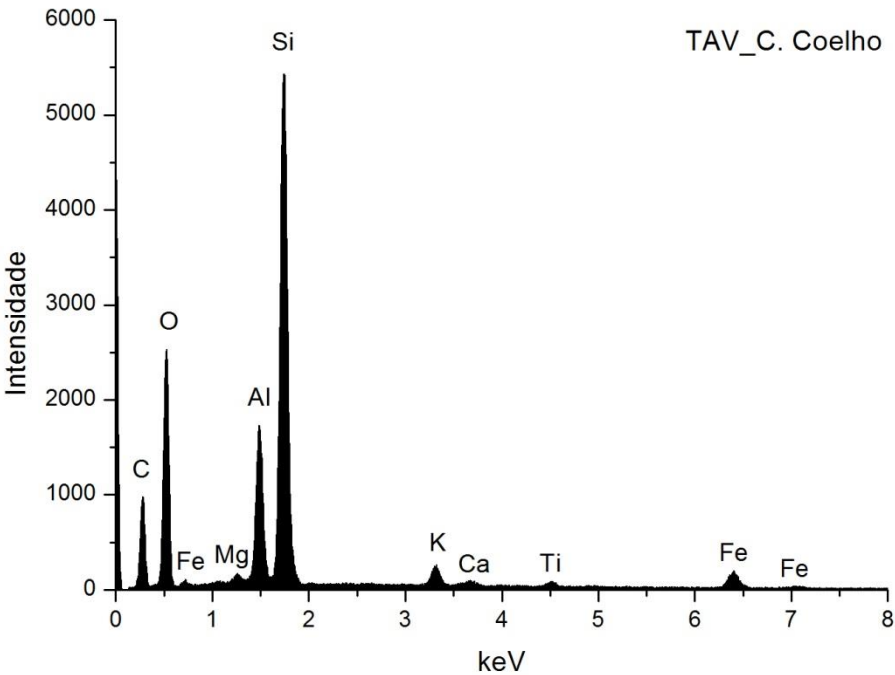
**RESULTADOS DE SEM- EDS PARA OS CORTES DOS PROVETES PERPARADOS COM AGLUTINANTES**

**TAV\_SEM\_C. COELHO**



**Fig. A II. 20 - Corte do provete preparado com cola de coelho.**

**TAV\_SEM-EDS\_PROVETE C. COELHO**



**Fig. A II. 21 - Espectro de SEM-EDS do provete preparado com cola de coelho.**

Wt norm 100 %	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	At norm 100% Al/Si
	16,93	5,40	2,98	0,27	1,20	0,30	0,46	0,33

**Tabela A II. 13- Tabela com os resultados da quantificação.**

Os resultados de SEM-EDS são semelhantes aos obtidos para a amostra ao natural.

## TAV\_SEM-EDS\_PROVETE C. PELICA

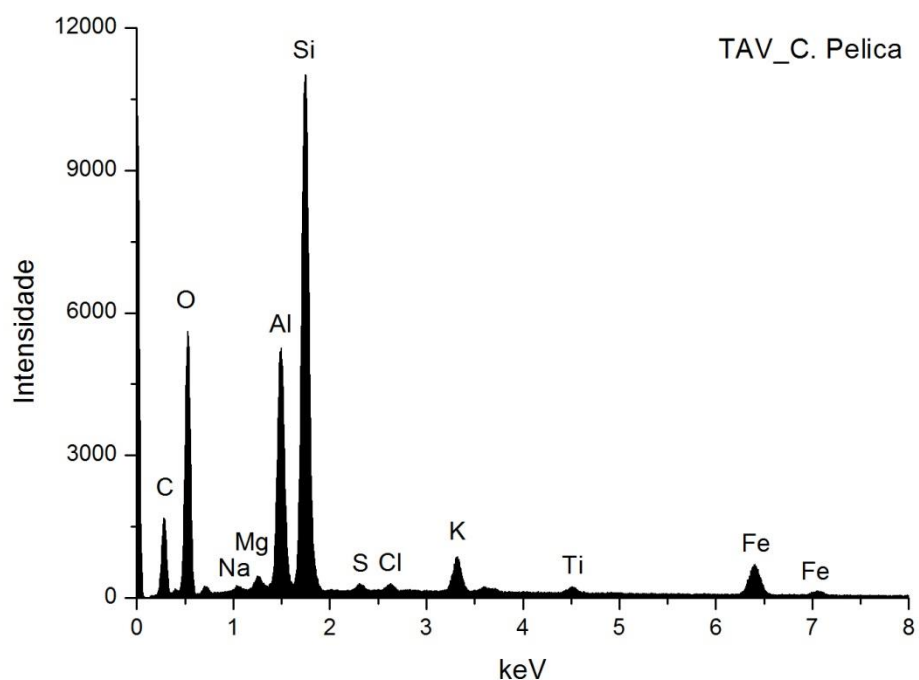


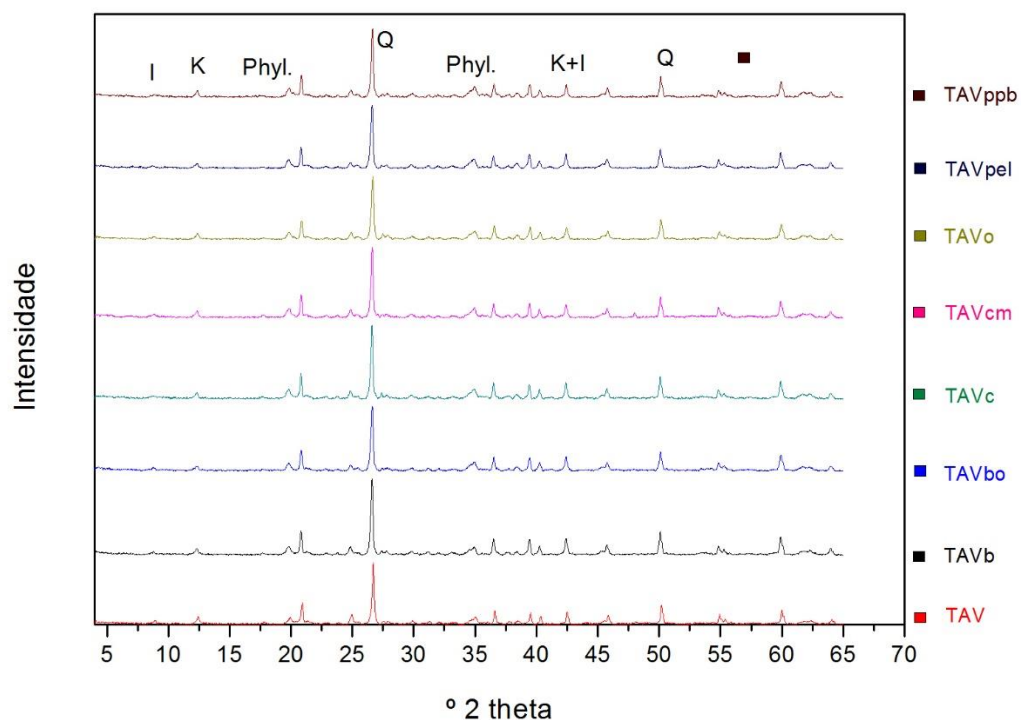
Fig. A II. 22 - Espectro de SEM-EDS do provete preparado com cola de pelica.

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
	16,27	8,51	4,33	0,56	1,86	0,31	0,49	0,30	0,27	0,54

Tabela A II. 14- Tabela com os resultados da quantificação.

As variações comparativamente com o espectro obtido para a cola de coelho residem sobretudo no aumento do valor da razão atômica Al/Si e no aumento da concentração de Al e Fe, que estarão relacionados com os compostos utilizados no processo de curtimento.

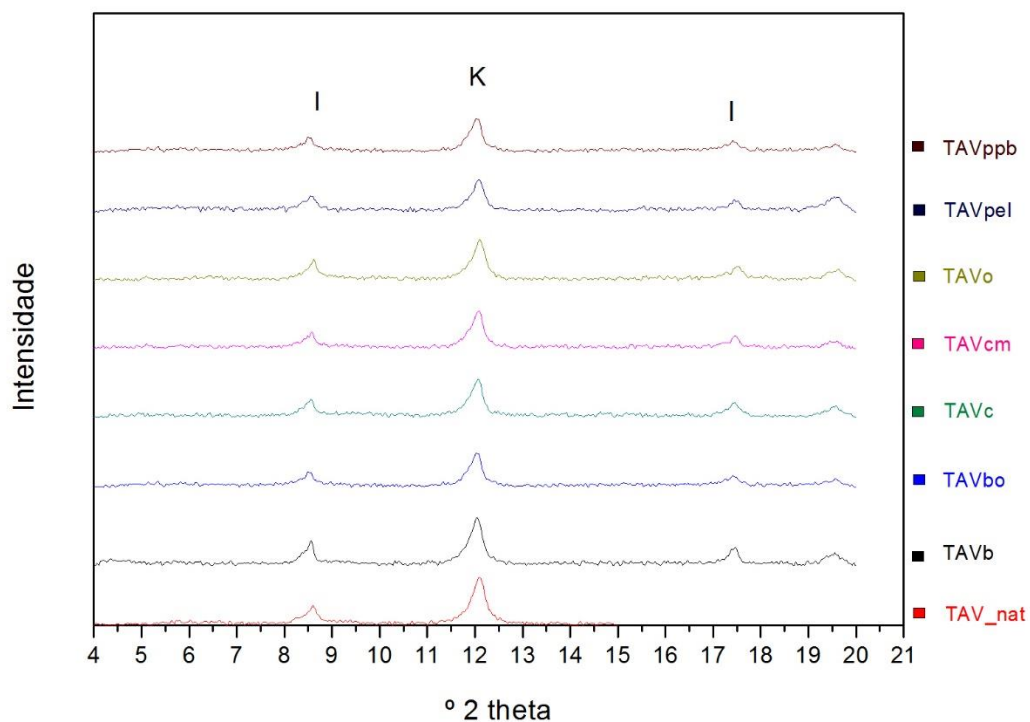
## TAV\_XRD\_PROVETES\_SOBREPOSIÇÕES\_POS



**Fig. A II. 23 - Sobreposição dos difratogramas obtidos para as amostras em pó dos provetes preparados com os diferentes aglutinantes.**

Os difratogramas obtidos para os provetes são semelhantes ao da amostra ao natural, o que sugere que o aglutinante não introduz interferência nos resultados da análise mineralógica.

## TAV\_XRD\_PROVETES\_SOBREPOSIÇÕES\_LAMINAS



**Fig. A II. 24 - Sobreposição dos difratogramas obtidos para as lâminas dos provetes preparados com os diferentes aglutinantes.**

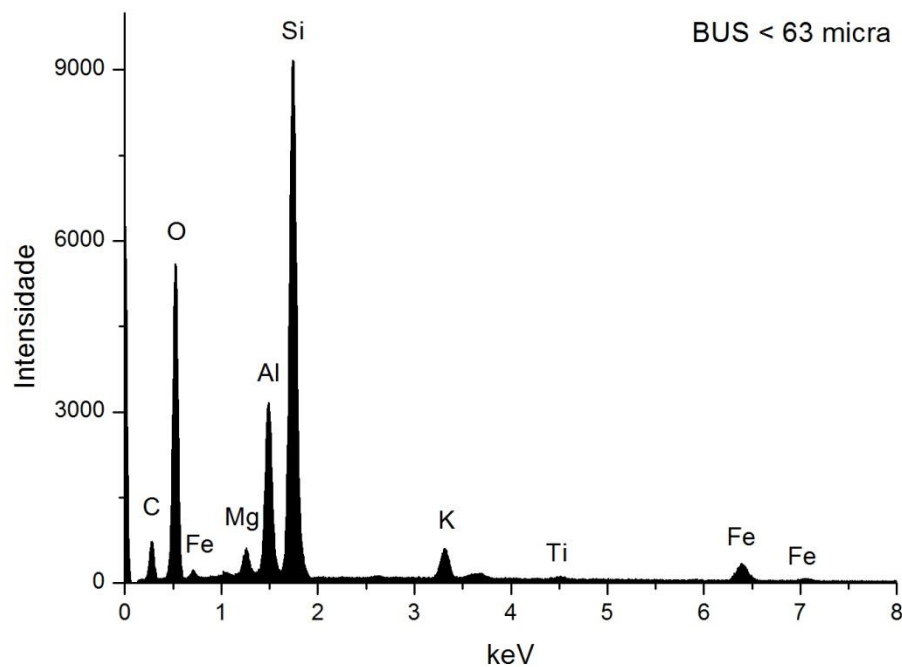
Os difratogramas obtidos para os provetes são semelhantes ao da amostra ao natural, o que sugere que o aglutinante não introduz interferência nos resultados da análise mineralógica.

## BUS



**Fig. A II. 25** - Argila vermelha de Bustos (BUS), essencialmente ilítica, com concentrações variáveis de caulinite e esmectite. A fração <2  $\mu\text{m}$  é dominante (59%).

## BUS\_SEM-EDS\_< 63 $\mu\text{m}$ \_NATURAL



**Fig. A II. 26** - Espectro de SEM-EDS da fração < 63  $\mu\text{m}$ .

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	At norm 100% Al/Si
	19,61	7,64	2,48	1,48	1,76	0,22	0,40

**Tabela A II. 15-** Tabela com os resultados da quantificação.

A argila de Bustos é constituída por caulinite, ilite (K) e esmectite, cuja presença é assinalada por Mg. A proporção de minerais argilosos com estrutura 1:1 é menor em relação a ALV e TAV, visível através da razão Al/Si, que é de 0,41 nesta fração.

K também pode estar associado a feldspatos. O teor de Fe é comparável ao identificado nas frações < 63 das restantes referências de proveniência conhecida.

## BUS\_XRF\_< 63 µm

Wt norm 100%	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
	6,3	62,0	19,3	5,1	2,6	3,1	0,5	0,2	0,7

Tabela A II. 16- Tabela com os resultados da quantificação.

Os resultados de XRF coincidem com os da análise por EDS.  
O baixo valor da perda ao rubro indica um baixo grau de hidratação e baixo teor de carbonatos e matéria orgânica.

## BUS\_XRD\_< 63 µm\_ PÓS

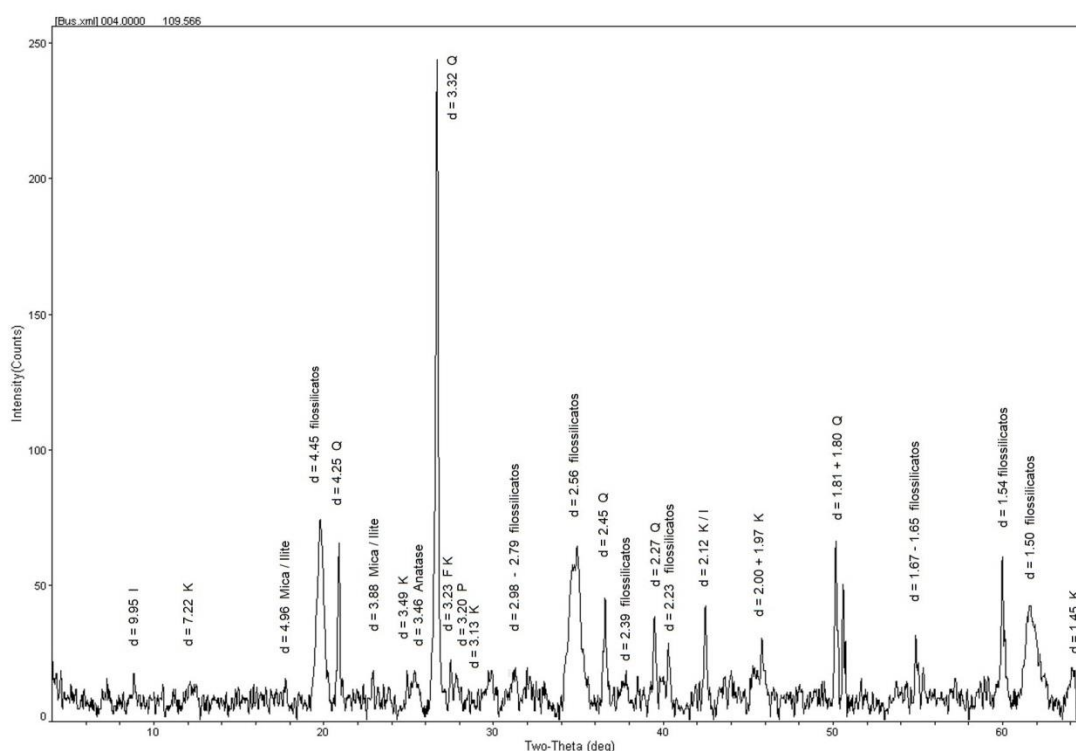


Fig. A II. 27 - Difratograma da fração < 63 µm.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	QUARTZO	FELDSPATO K	FELDSPATO Na
	48,4	43,2	6,8	0,7	0,9

Tabela A II. 17- Tabela com os resultados da quantificação.

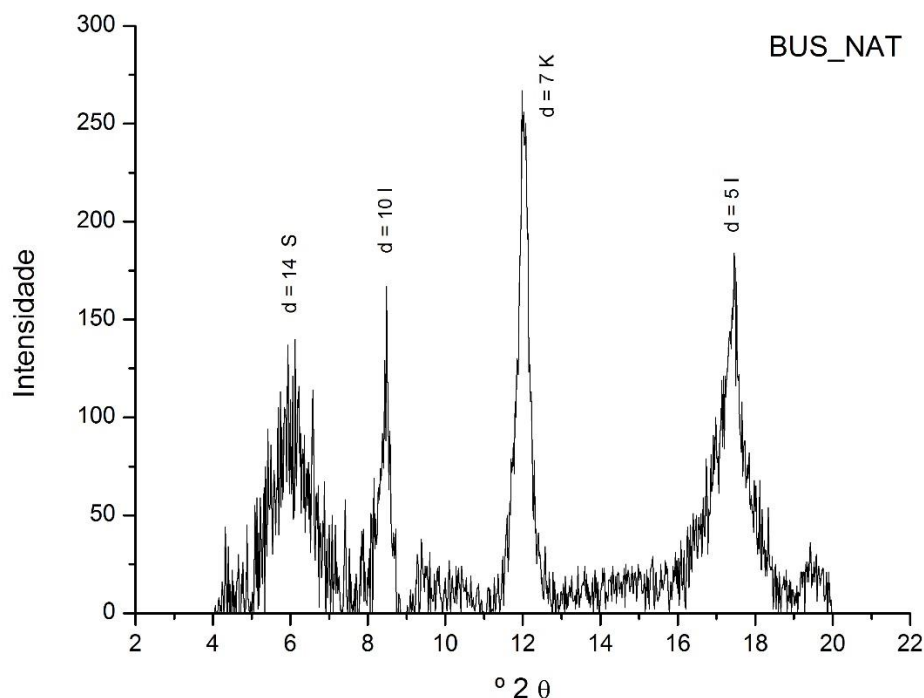
As fases cristalinas dominantes são os minerais argilosos. O quartzo (Q) surge nesta referência em menor concentração comparativamente com as três restantes (ALV, TAV e CH).

Os feldspatos (FK; P) ocorrem em concentração vestigial.

A fração < 2 µm revelou que os dois minerais mais abundantes são a caulinite (K) e a ilite (I). Os minerais expansivos presentes não são detetáveis através do difratograma da fração < 63 µm. Deteta-se esmectite através dos difratogramas do agregado orientado da fração < 2 µm, cuja presença se confirma através da análise por SR-XRD.



# **BUS\_XRD\_< 2 μm \_ LÂMINA AO NATURAL**



**Fig. A II. 28 - Difratoograma da fração < 2μm. Agregado orientado ao natural.**

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	ESMECTITE
	36,3	46,3	17,4

**Tabela A II. 18- Tabela com os resultados da quantificação.**

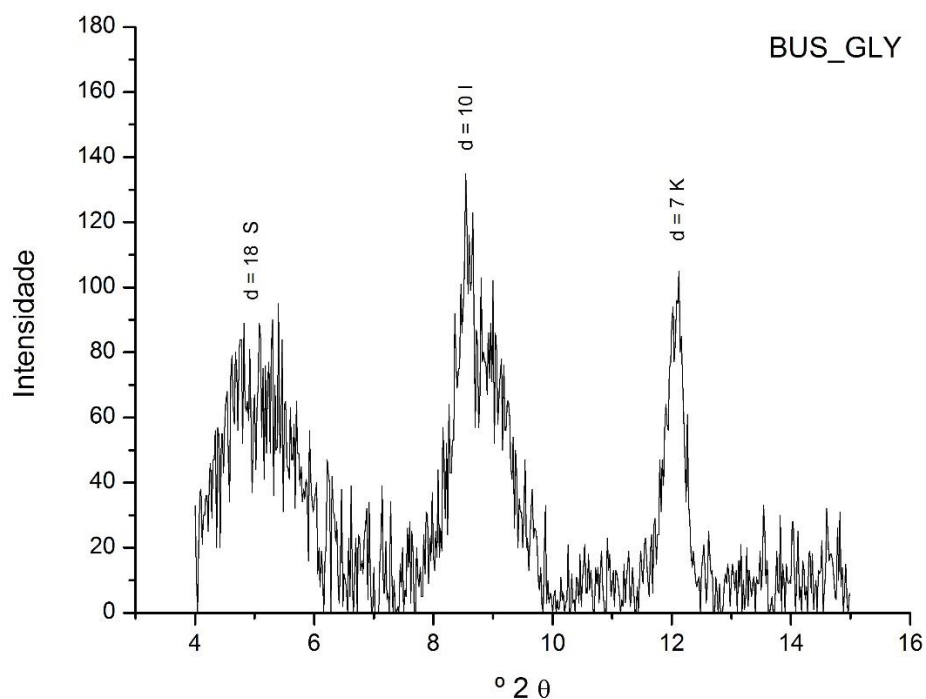
A caulinite (K) caracteriza-se por apresentar o pico principal (7 Å) bem definido, que não sofre expansão na amostra glicolada e é completamente suprimido quando a amostra sofre aquecimento a 550°C.

No caso da ilite (I) , o pico de 10 Å mantém a sua posição inalterada na amostra glicolada e aquecimento a 550°C.

Identifica-se esmectite (S) através do pico de 14 Å. O espaçamento *d* altera-se para 18 Å na amostra glicolada, suportando a identificação.

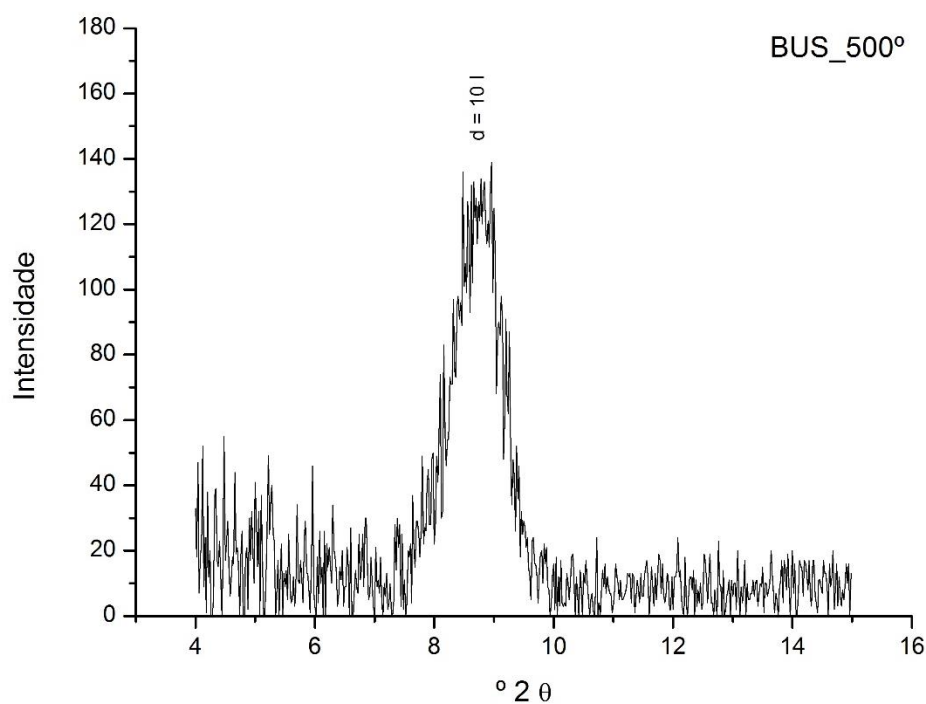
A configuração assimétrica do pico da ilite, que apresenta base mais larga na amostra glicolada, pode sugerir ainda a presença de interstratificados ilite-esmectite.

**BUS\_XRD\_ < 2  $\mu$ m \_ GLICOLADA**



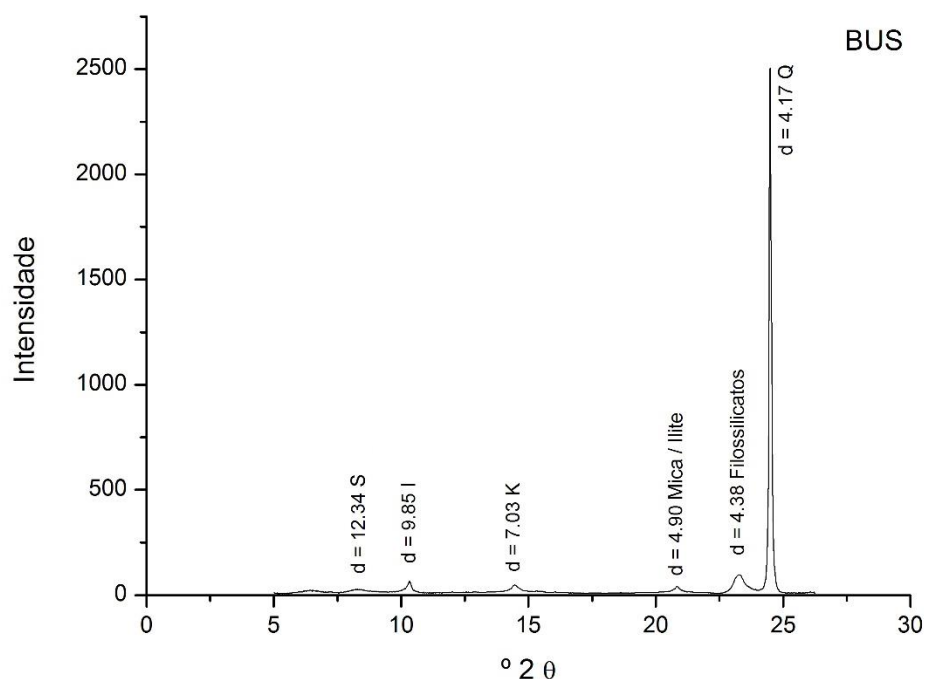
**Fig. A II. 29 - Difratoograma da fração < 2 $\mu$ m glicolada.**

**BUS\_XRD\_ < 2  $\mu$ m \_ AQUECIDA 500 $^{\circ}$ C**



**Fig. A II. 30 - Difratoograma da fração < 2 $\mu$ m aquecida a 500 $^{\circ}$ C.**

# **BUS\_SR-XRD\_ < 63 $\mu$ m\_PÓS**



**Fig. A II. 31 - Difratoograma da fração < 63 $\mu$ m.**

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	ESMECTITE
	53,5	35,5	11,1

**Tabela A II. 19- Tabela com os resultados da quantificação.**

O mineral argiloso dominante é ilite (I), a caulinite (K) é o segundo mineral mais abundante e a esmectite (S) surge em menor concentração. Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química e da análise do agregado orientado por XRD convencional. Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos associado aos minerais argilosos, como o quartzo (Q).

## RESULTADOS DE SEM- EDS PARA OS CORTES DOS PROVETES PERPARADOS COM AGLUTINANTES

### BUS\_SEM\_C. COELHO

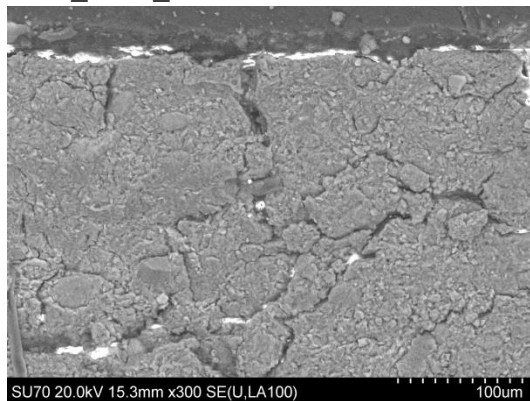


Fig. A II. 32 – Corte do provete preparado com cola de coelho.

### BUS\_SEM-EDS\_PROVETE C. COELHO

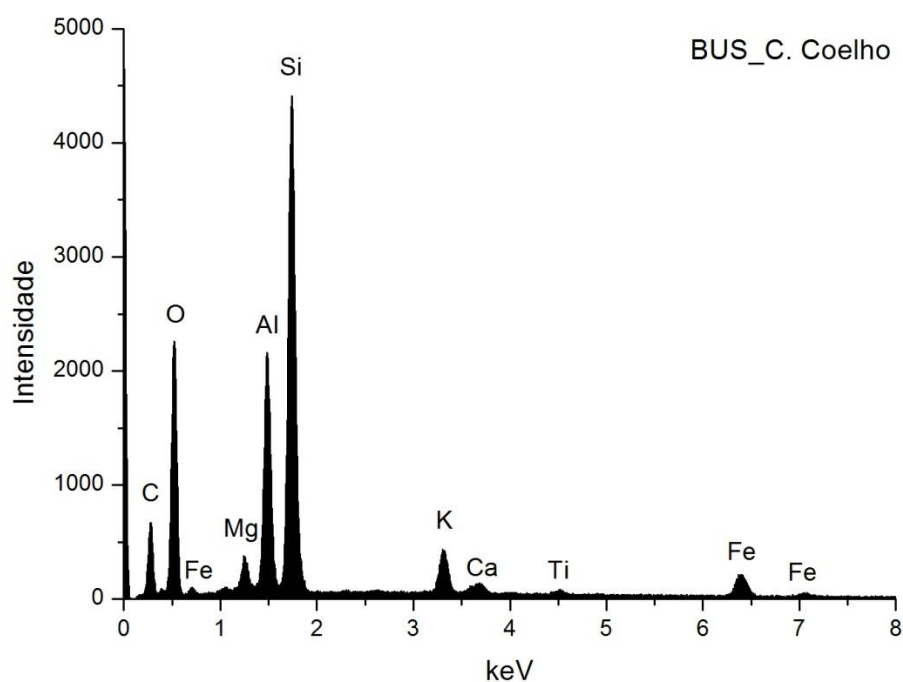


Fig. A II. 33 - Espectro de SEM-EDS do provete preparado com cola de coelho.

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	K	Ca	Ti	At norm 100% Al/Si
	16,42	8,76	3,33	2,29	0,56	0,34	0,56

Tabela A II. 20- Tabela com os resultados da quantificação.

Os resultados de SEM-EDS são semelhantes aos obtidos para a amostra ao natural.

## BUS\_SEM-EDS\_PROVETE C. PELICA

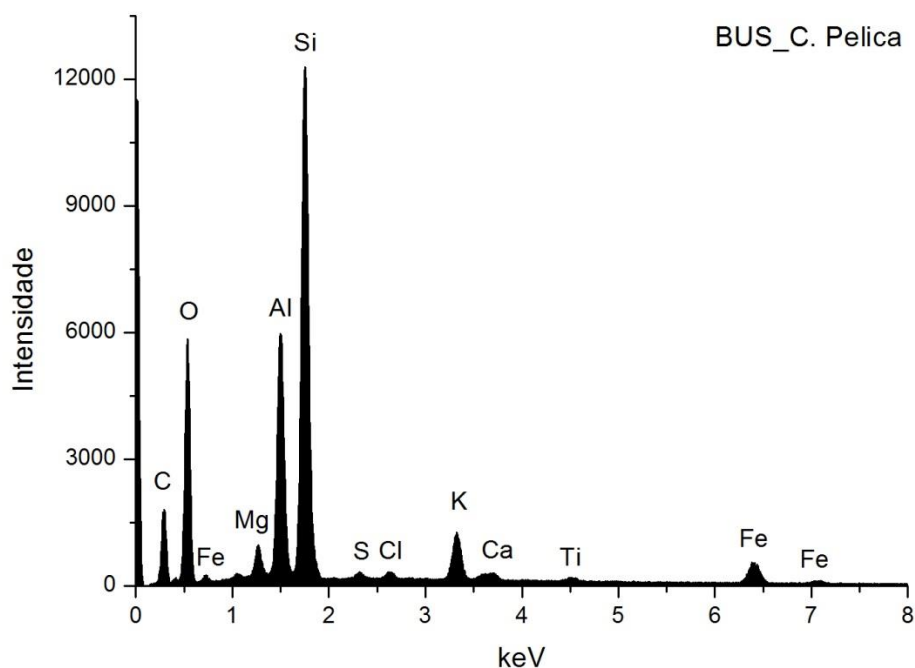


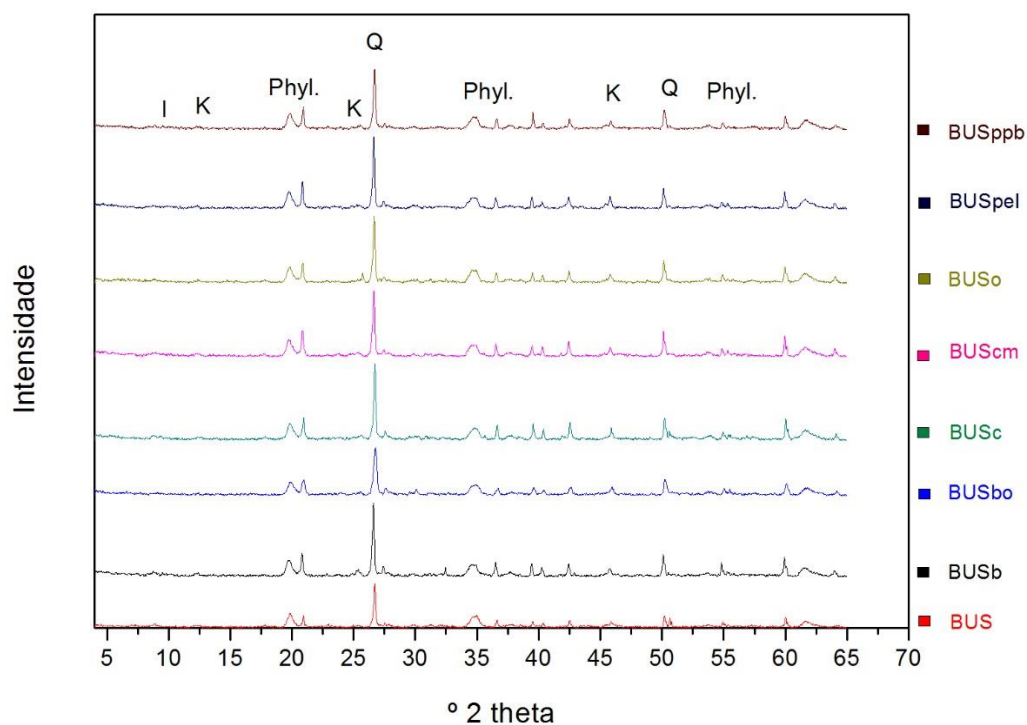
Fig. A II. 34 - Espectro de SEM-EDS do provete preparado com cola de pelica.

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
	17,69	9,33	3,71	1,41	2,69	0,46	0,35	0,30	0,32	0,55

Tabela A II. 21- Tabela com os resultados da quantificação.

As variações comparativamente com o espectro obtido para a cola de coelho residem sobretudo no aumento do valor da razão atômica Al/Si e o aumento da concentração mássica para Al e Fe, que estarão relacionados com os compostos utilizados no processo de curtimenta.

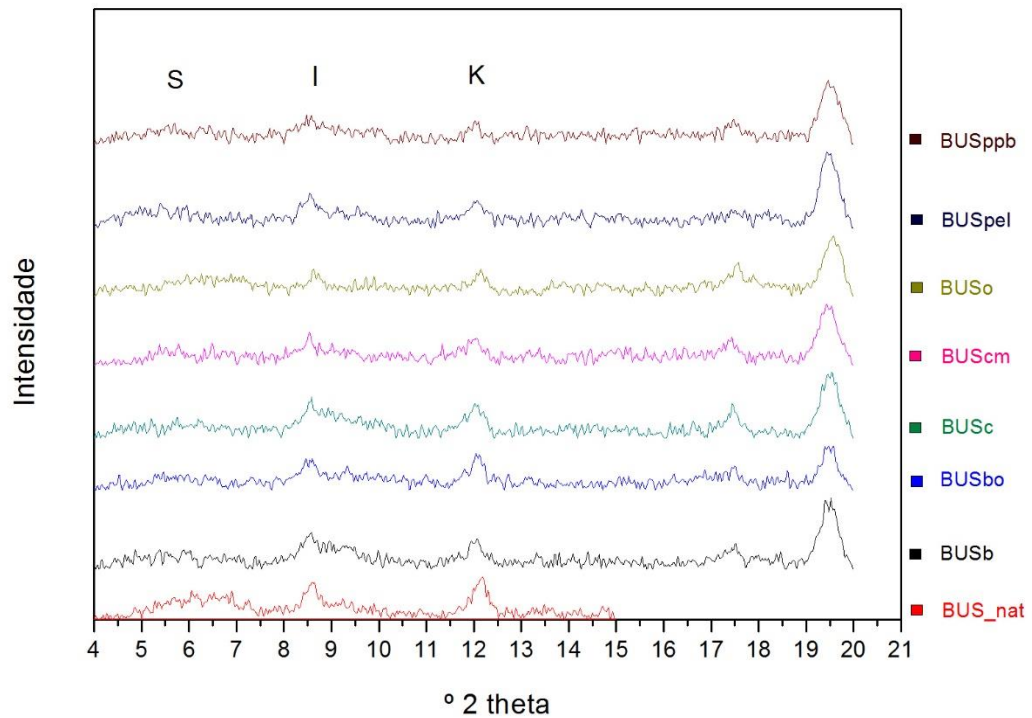
## BUS\_XRD\_PROVETES\_SOBREPOSIÇÕES\_POS



**Fig. A II. 35 - Sobreposição dos difratogramas obtidos para as amostras em pó dos provetes preparados com os diferentes aglutinantes.**

Os difratogramas obtidos para os provetes são semelhantes ao da amostra ao natural, o que sugere que o aglutinante não introduz interferência nos resultados da análise mineralógica.

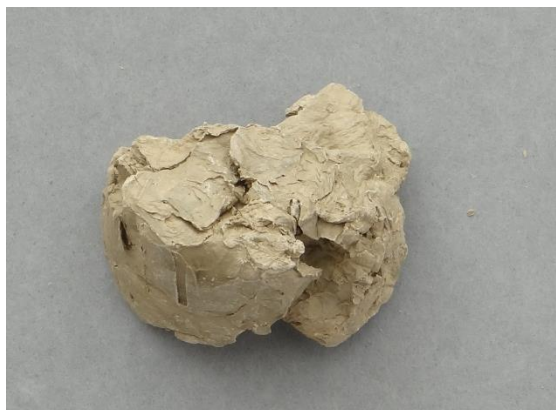
## BUS\_XRD\_PROVETES\_SOBREPOSIÇÕES\_LAMINAS



**Fig. A II. 36 - Sobreposição dos difratogramas obtidos para as lâminas dos provetes preparados com os diferentes aglutinantes.**

Os difratogramas obtidos para os provetes são semelhantes ao da amostra ao natural, o que sugere que o aglutinante não introduz interferência nos resultados da análise mineralógica.

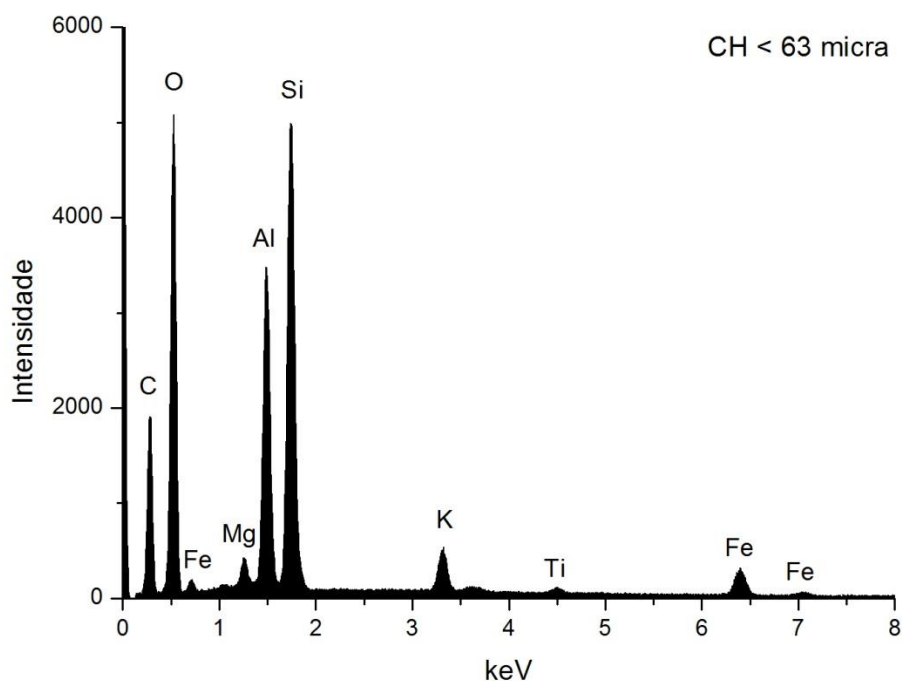
CH



**Fig. A II. 37** - Argila verde de Chaves (CH), essencialmente esmectítica, com concentração de ilite ligeiramente superior à de caulinite.

A fração <2  $\mu\text{m}$  é dominante (58%).

CH\_SEM-EDS\_< 63  $\mu\text{m}$ \_NATURAL



**Fig. A II. 38** - Espectro de SEM-EDS da fração < 63 $\mu\text{m}$ .

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	At norm 100% Al/Si
	9,65	7,53	2,20	0,92	1,23	0,26	0,81

**Tabela A II. 22-** Tabela com os resultados da quantificação.

A argila de Chaves é constituída por caulinite, ilite (K) e esmectite, cuja presença é assinalada por Mg. Há maior concentração de minerais argilosos com estrutura 1:1 do que o que se detetou na mesma fração para as referências BUS e TAV, mas continua a ser inferior à detetada em ALV, visível através da razão Al/Si.

K também pode estar associado a feldspatos. O teor de Fe é comparável ao identificado nas frações < 63 das restantes referências de proveniência conhecida. Os restantes silicatos deverão ser representados sobretudo pelo quartzo.



# CH\_XRF\_< 63 µm

Wt norm 100%	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	6,5	60,5	22,4	3,9	1,4	3,5	0,2	0,4	0,8	0,1

Tabela A II. 23- Tabela com os resultados da quantificação.

Os resultados de XRF coincidem com os da análise por EDS.  
O baixo valor da perda ao rubro indica um baixo grau de hidratação e baixo teor de carbonatos e matéria orgânica.

# CH\_XRD\_< 63 µm \_ PÓS

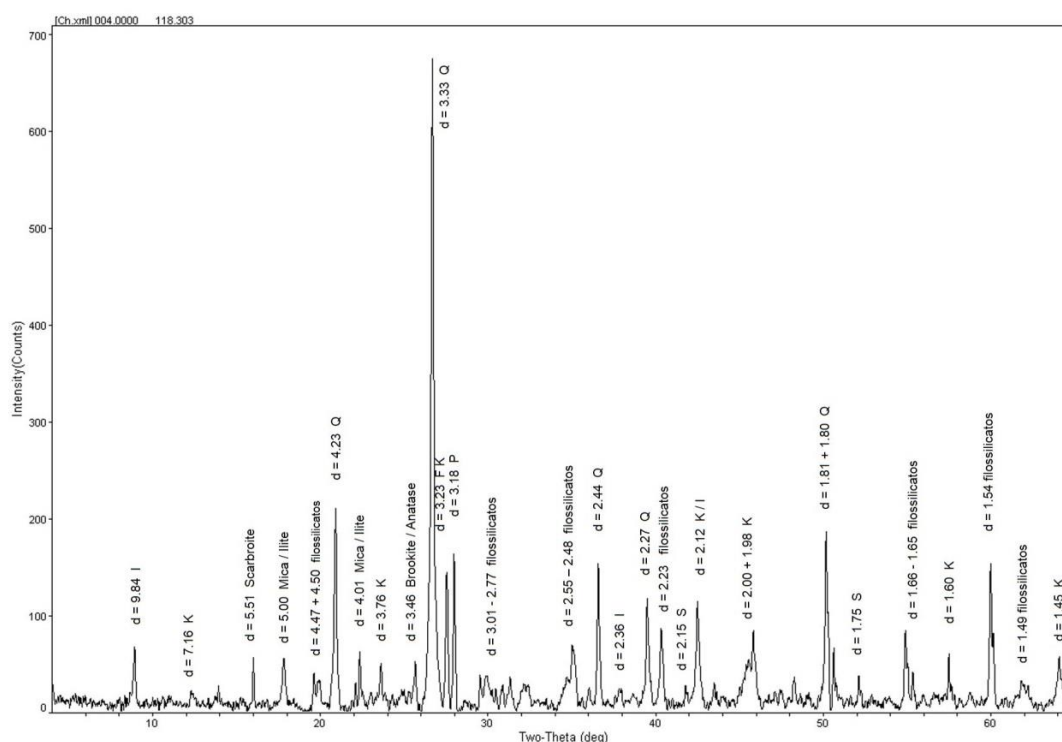


Fig. A II. 39 - Difratoograma da fração < 63µm.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	QUARTZO	FELDSPATO K	FELDSPATO Na
	45,9	9,4	29,0	8,1	7,6

Tabela A II. 24- Tabela com os resultados da quantificação.

As fases cristalinas dominantes são os minerais argilosos e o quartzo (Q). Em menor concentração surgem o feldspato potássico e a plagioclase (FK; P). Detetam-se ainda scarbroite e anatase em concentração vestigial.

Os minerais expansivos presentes não são detetáveis através do difratograma da fração <63 µm.

Deteta-se esmectite através dos difratogramas do agregado orientado na fração <2 µm, cuja presença se confirma através da análise por SR-XRD.

A fração <2 µm sugere que o mineral mais abundante é a caulinite e que a ilite e a esmectite estão presentes em concentração equivalente. O difratograma do sincrotrão,

no entanto, apresenta a caulinite como mineral menos abundante e concentrações equivalentes de ilite e esmectite.

#### CH\_XRD\_< 2 µm \_ LÂMINA AO NATURAL

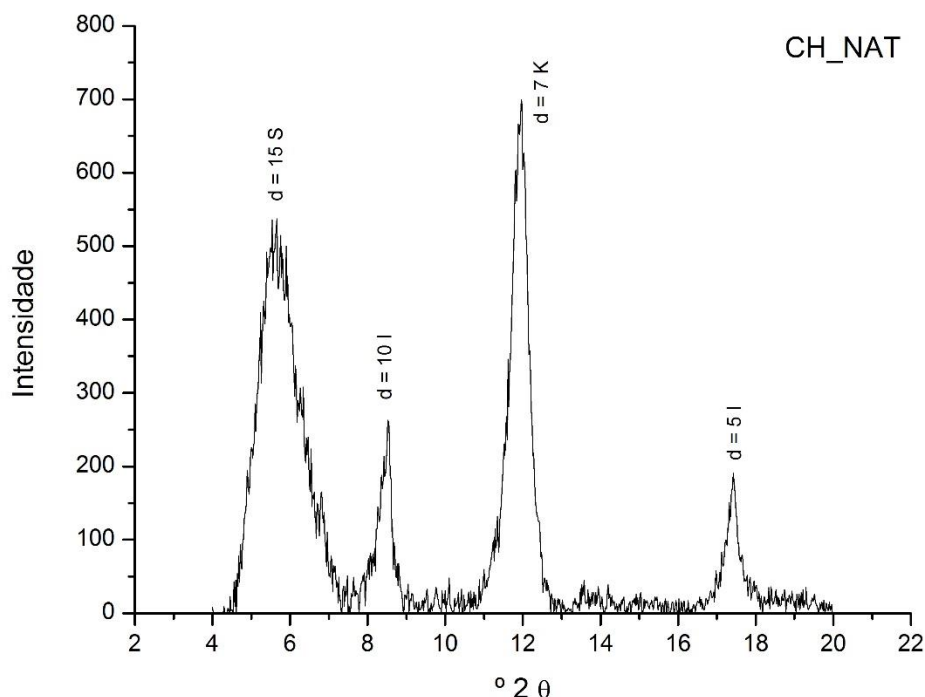


Fig. A II. 40 - Difratoograma da fração < 2µm. Agregado orientado ao natural.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	ESMECTITE
	26,0	47,7	26,2

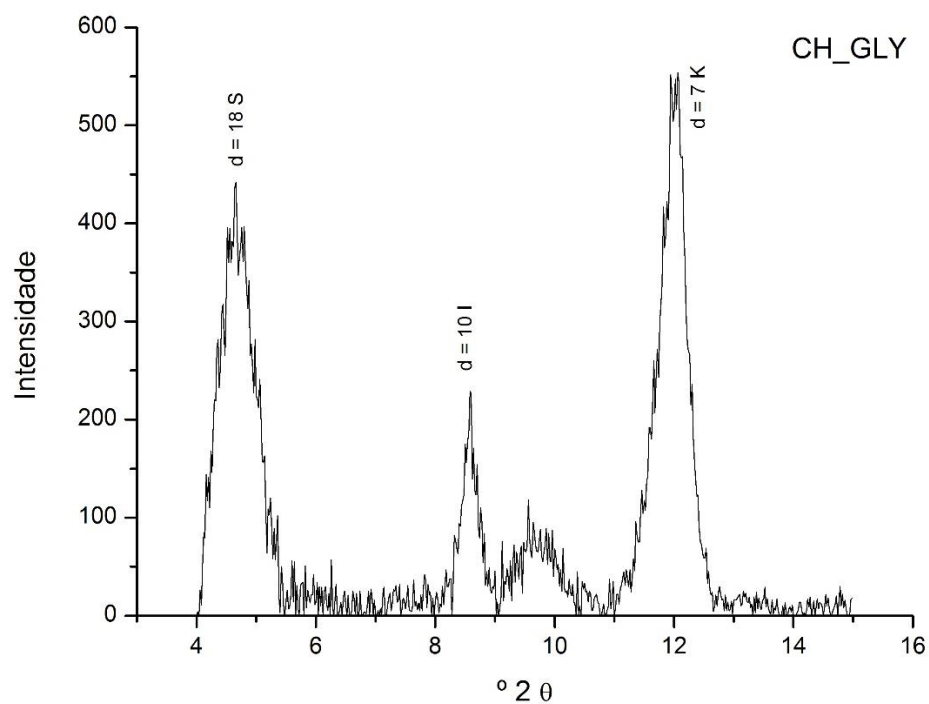
Tabela A II. 25 - Tabela com os resultados da quantificação.

Difratoograma da fração argilosa da referência de Taveiro. A caulinite (K) caracteriza-se por apresentar o pico principal (7 Å) bem definido, que não sofre expansão na amostra glicolada e é completamente suprimido quando a amostra sofre aquecimento a 550°C. No caso da ilite (I), o pico de 10 Å mantém a sua posição inalterada na amostra glicolada e aquecimento a 550°C.

Identifica-se esmectite (S) através do pico de 15 Å. O espaçamento *d* altera-se para 18 Å na amostra glicolada, suportando a identificação.

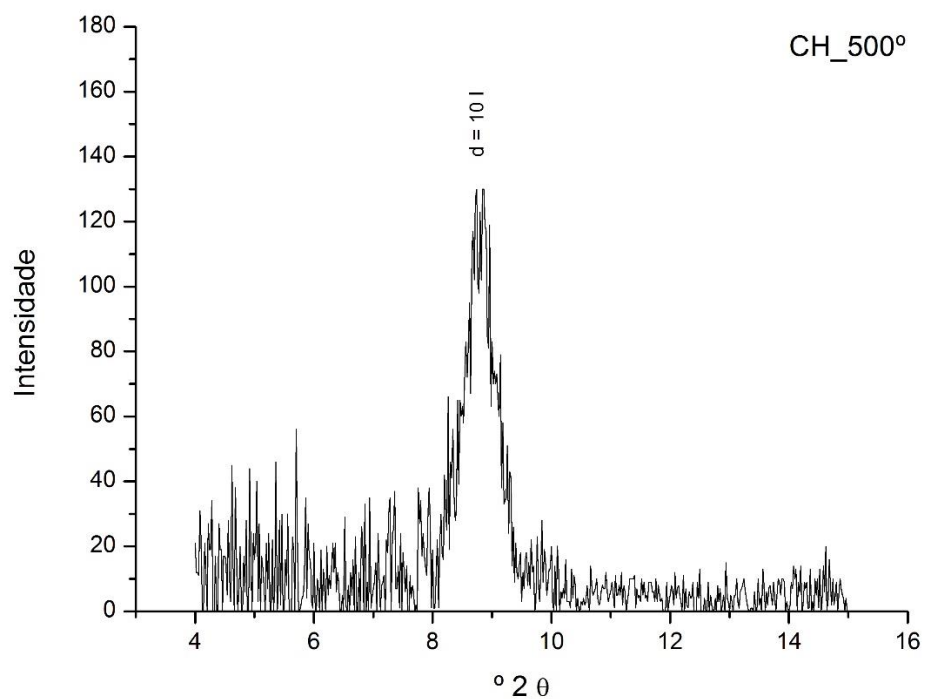
A configuração do pico da ilite na amostra glicolada (associada a uma lombagem) pode sugerir ainda a presença de interstratificados ilite-esmectite.

**CH\_XRD\_ < 2  $\mu$ m \_GLICOLADA**



**Fig. A II. 41 - Difratograma da fração < 2 $\mu$ m glicolada.**

**CH\_XRD\_ < 2  $\mu$ m \_AQUECIDA 500°C**



**Fig. A II. 42 - Difratograma da fração < 2 $\mu$ m aquecida a 500°C.**

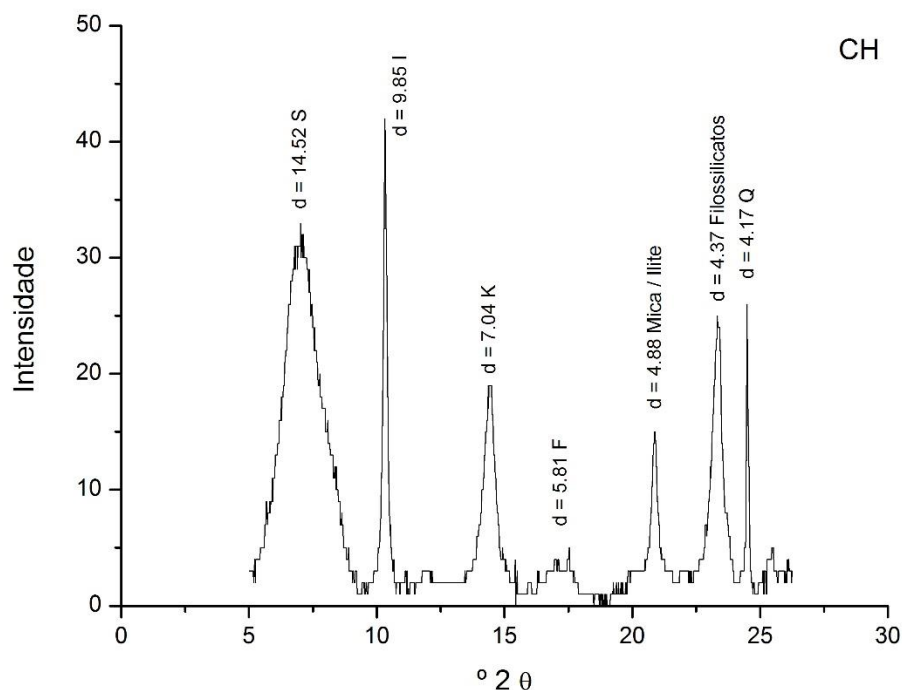


Fig. A II. 43 - Difratoograma da fração &lt; 63µm.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	ESMECTITE
	39,6	22,0	38,4

Tabela A II. 26- Tabela com os resultados da quantificação.

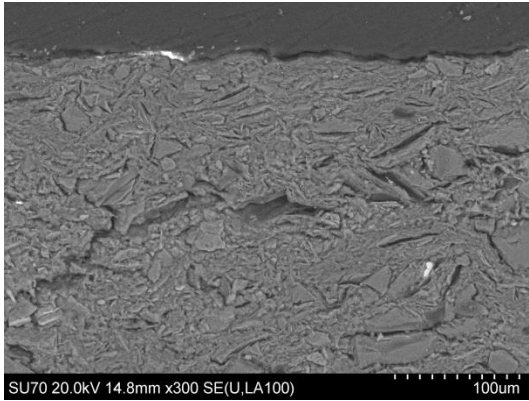
Difratoograma da camada de bolo. Os minerais argilosos dominantes são a ilite (I) e a esmectite (S). A caulinite (K) surge em menor concentração.

Os resultados permitem suportar a interpretação dos dados da análise química e da análise do agregado orientado por XRD convencional.

Além dos minerais argilosos identificam-se outros silicatos associados aos minerais argilosos, como o quartzo (Q) e os feldspatos (F).

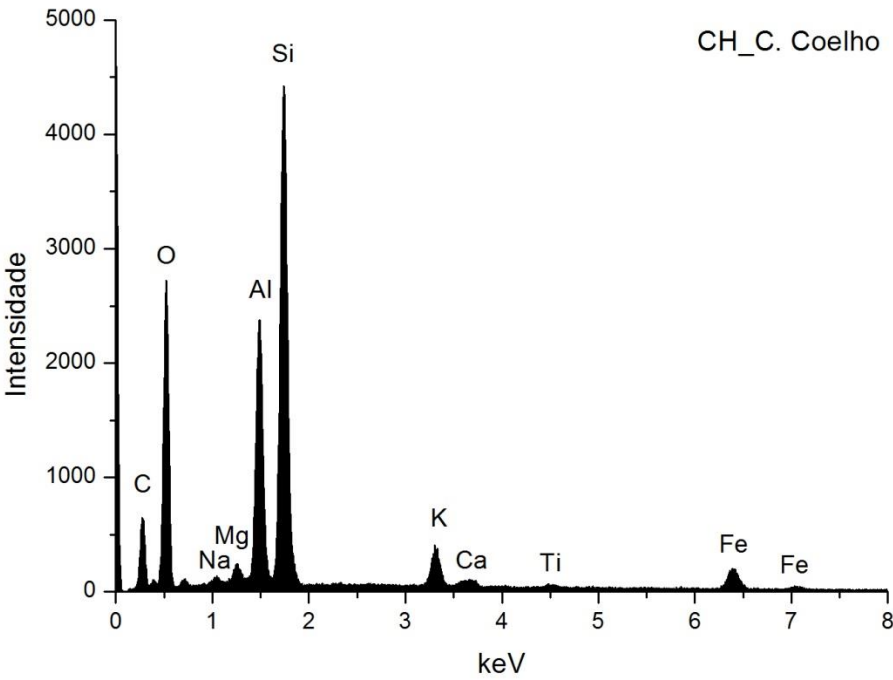
**RESULTADOS DE SEM- EDS PARA OS CORTES DOS PROVETES PERPARADOS COM AGLUTINANTES**

**CH\_SEM\_C. COELHO**



**Fig. A II. 44 - Corte do provete preparado com cola de coelho.**

**CH\_SEM-EDS\_PROVETE C. COELHO**



**Fig. A II. 45 - Espectro de SEM-EDS do provete preparado com cola de coelho.**

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Na	Ti	At norm 100% Al/Si
	15,43	9,18	3,08	0,88	1,84	0,31	0,59	0,28	0,62

**Tabela A II. 27- Tabela com os resultados da quantificação.**

Os resultados de SEM-EDS são semelhantes aos obtidos para a amostra ao natural.

## CH\_SEM-EDS\_PROVETE C. PELICA

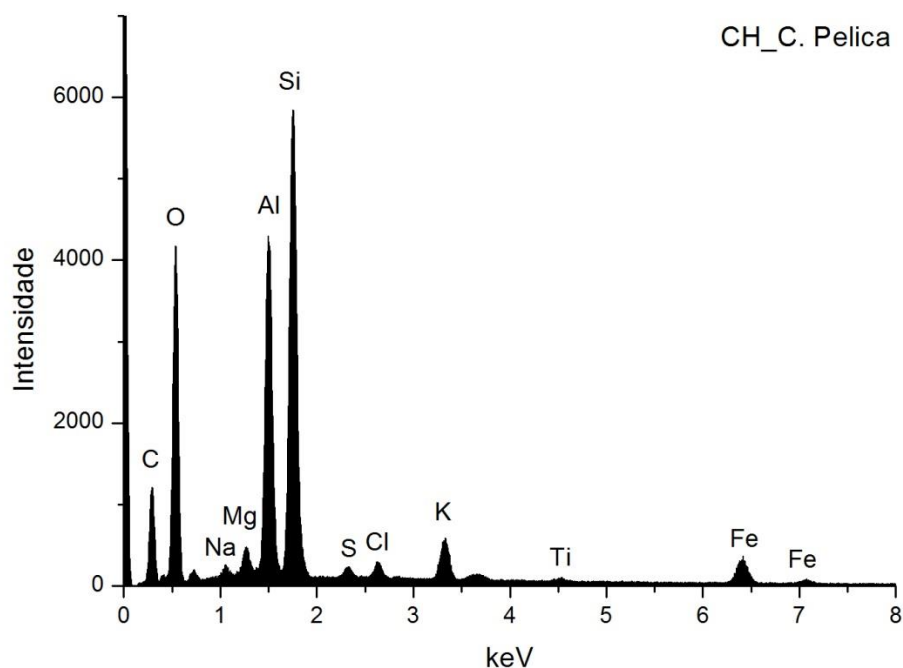
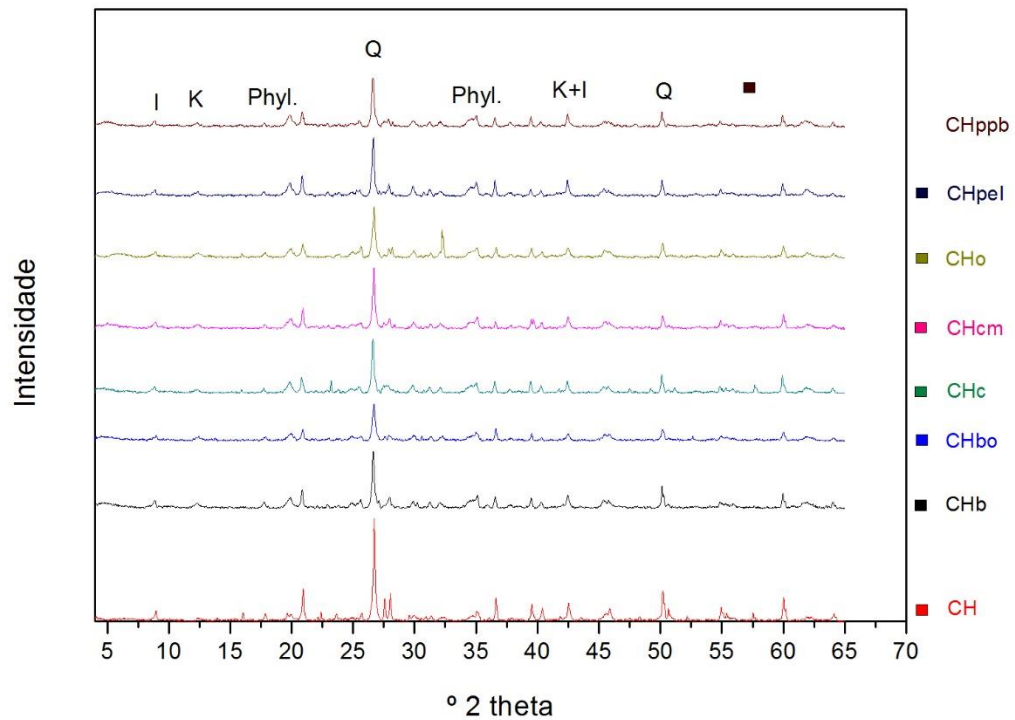


Fig. A II. 46 - Espectro de SEM-EDS do provete preparado com cola de pelica.

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ti	S	Cl	At norm 100% Al/Si
	12,36	9,85	3,61	1,03	1,96	0,61	0,29	0,40	0,63	0,83

Tabela A II. 28- Tabela com os resultados da quantificação.

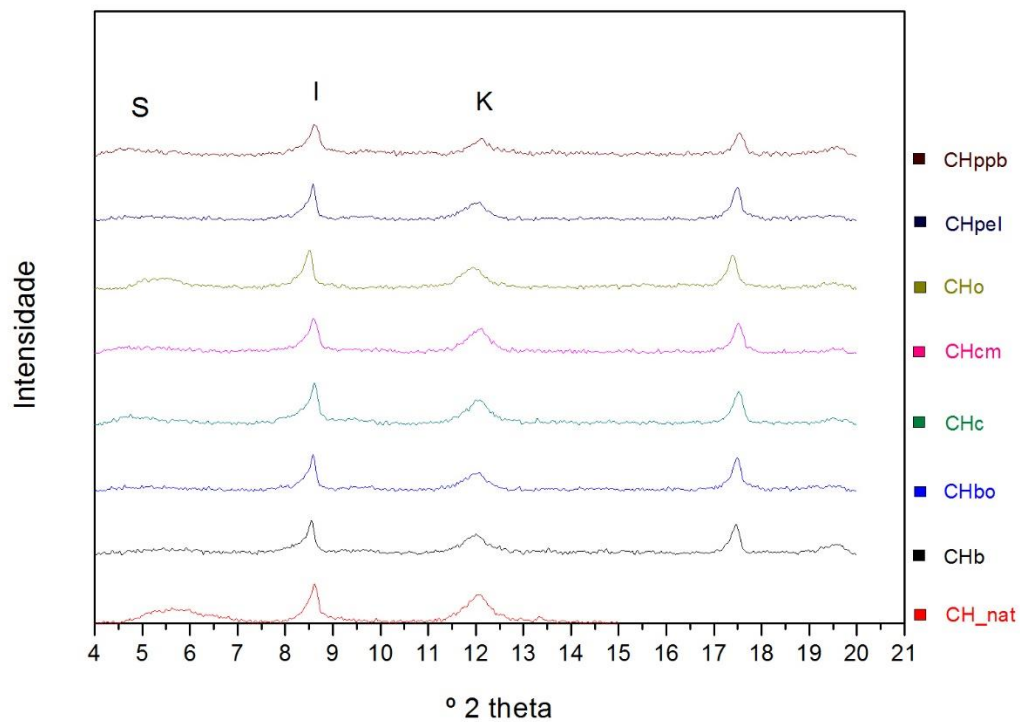
As variações comparativamente com o espectro obtido para a cola de coelho residem sobretudo no aumento do valor da razão atômica Al/Si e o aumento da concentração de Al e Fe, que estarão relacionados com os compostos utilizados no processo de curtimenta.



**Fig. A II. 47 - Sobreposição dos difratogramas obtidos para as amostras em pó dos provetes preparados com os diferentes aglutinantes.**

Os difratogramas obtidos para os provetes são semelhantes ao da amostra ao natural, o que sugere que o aglutinante não introduz interferência nos resultados da análise mineralógica.

## CH\_XRD\_PROVETES\_SOBREPOSIÇÕES\_LAMINAS



**Fig. A II. 48 - Sobreposição dos difratogramas obtidos para as lâminas dos provetes preparados com os diferentes aglutinantes.**

Os difratogramas obtidos para os provetes são semelhantes ao da amostra ao natural, o que sugere que o aglutinante não introduz interferência nos resultados da análise mineralógica.

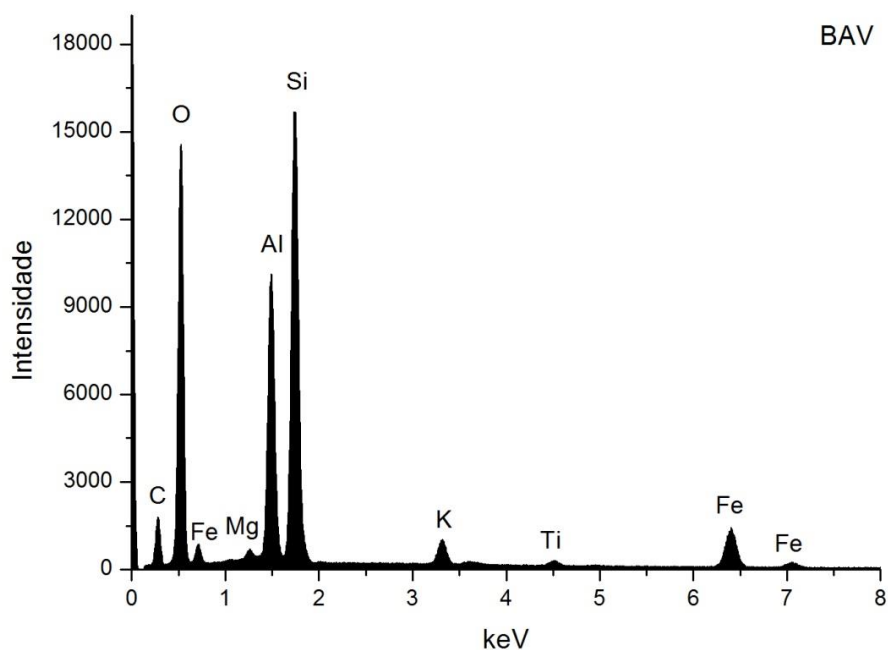


## BAV



**Fig. A II. 49** - Bolo comercial constituído fundamentalmente por argila caulínico-ilitica, proveniente da região da Baviera. Vendido pela empresa *KREMER*. A fração <2  $\mu\text{m}$  é dominante (70%).

## BAV\_SEM-EDS



**Fig. A II. 50** - Espectro de SEM-EDS BAV.

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	At norm 100% Al/Si
	14,20	10,02	5,91	0,60	1,25	0,45	0,73

**Tabela A II. 29-** Tabela com os resultados da quantificação.

O bolo BAV é caulínico-ilitico.

A cor vermelha deverá estar relacionada também com o teor em Fe.

A razão Al/Si na fração sugere que, embora os minerais argilosos de estrutura 1:1 sejam dominantes, existem outros silicatos, como o quartzo.

Também se assinala a presença de Mg que pode estar relacionada com a presença de traços de esmectite.

## BAV\_XRF\_AMOSTRA TOTAL

Wt norm 100%	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	7,3	54,1	23,2	11,5	0,5	1,8	0,2	0,1	1,1	0,2

Tabela A II. 30- Tabela com os resultados da quantificação.

Os resultados de XRF coincidem com os da análise por EDS.

O baixo valor da perda ao rubro indica um baixo grau de hidratação e baixo teor de carbonatos e matéria orgânica.

## BAV\_XRD\_AMOSTRA TOTAL\_PÓS

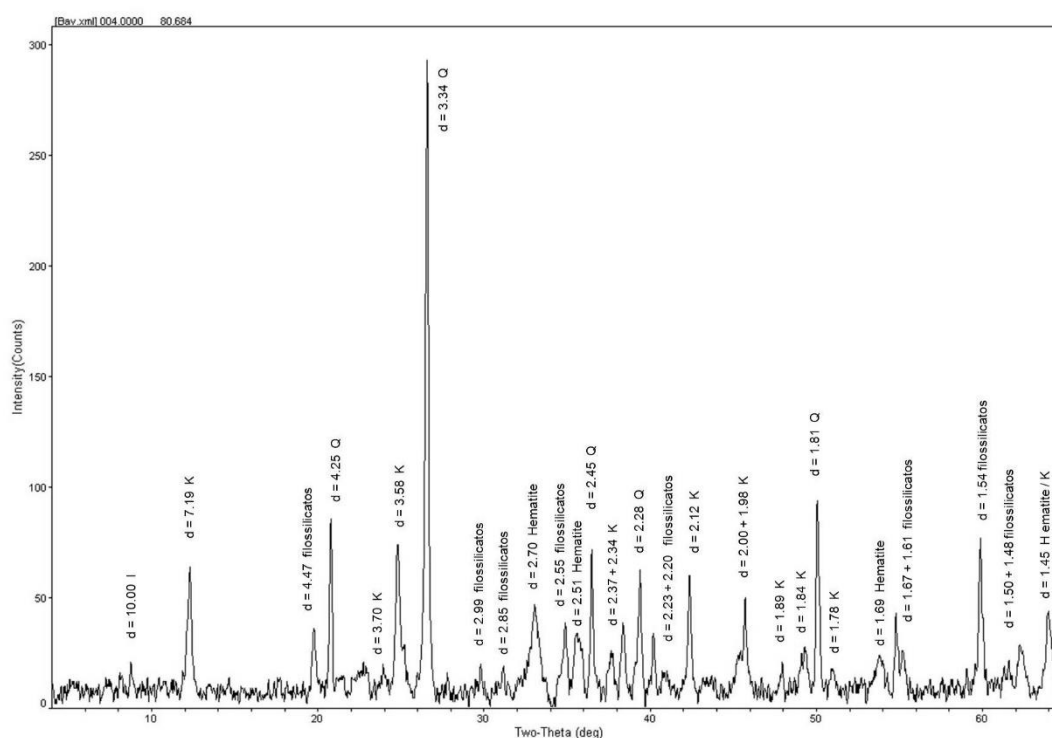


Fig. A II. 51 - Difratoograma da amostra total.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	QUARTZO	HEMATITE
	15,5	48,8	21,5	14,2

Tabela A II. 31- Tabela com os resultados da quantificação.

As fases cristalinas dominantes são os minerais argilosos e o quartzo (Q). Não se detetam feldspatos.

Regista-se uma concentração elevada de hematite que contribui para conferir a cor vermelha.

Regista-se a ocorrência vestigial de anatase.

A fração <2 µm revelou que se trata de uma argila caulinitico-ilitica.

Os minerais expansivos não foram detetados através do difratograma da fração <63 µm nem dos difratogramas do agregado orientado na fração <2 µm.

**BAV\_XRD\_< 2 µm \_ LÂMINA AO NATURAL**

<b>Wt norm 100%</b>	<b>ILITE</b>	<b>CAULINITE</b>
	51,9	48,1

**Tabela A II. 32 - Tabela com os resultados da quantificação.**

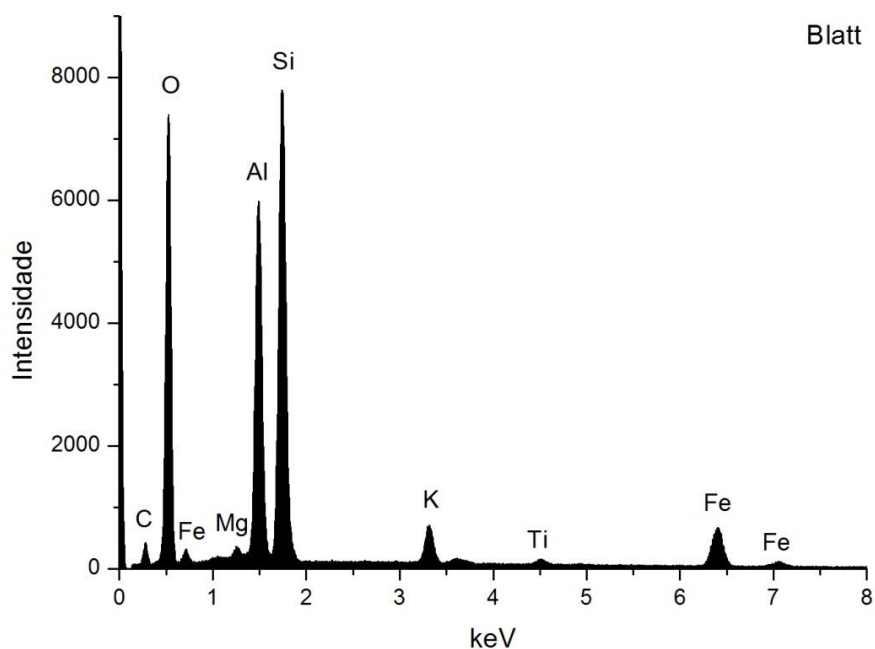
## BLATT



**Fig. A II. 52 - Bolo comercial constituído fundamentalmente por argila caulinítico-ilítica, proveniente da região da Baviera.**

Vendido pela empresa *KREMER*. A fração <2  $\mu\text{m}$  é dominante (92%).

## BLATT\_SEM-EDS



**Fig. A II. 53 - Espectro de SEM-EDS Blatt.**

Wt norm 100%	Si	Al	Fe	Mg	K	Ti	At norm 100% Al/Si
	16,04	13,13	6,37	0,65	2,02	0,49	0,81

**Tabela A II. 33- Tabela com os resultados da quantificação.**

O bolo BLATT é caulinítico-ilítico.

A cor vermelha deverá estar relacionada também com o teor em Fe.

A razão Al/Si na fração sugere que, embora os minerais argilosos de estrutura 1:1 sejam dominantes, existem outros silicatos, como o quartzo.

Também se assinala a presença de Mg que pode estar relacionada com a presença de traços de esmectite.

**BLATT\_XRF\_AMOSTRA TOTAL**

Wt norm 100%	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	9,0	48,9	25,2	11,9	0,5	2,5	0,3	0,2	1,1	0,1	0,1

Tabela A II. 34- Tabela com os resultados da quantificação.

Os resultados de XRF coincidem com os da análise por EDS.  
O baixo valor da perda ao rubro indica um baixo grau de hidratação e baixo teor de carbonatos e matéria orgânica.

**BLATT\_XRD\_AMOSTRA TOTAL\_PÓS**

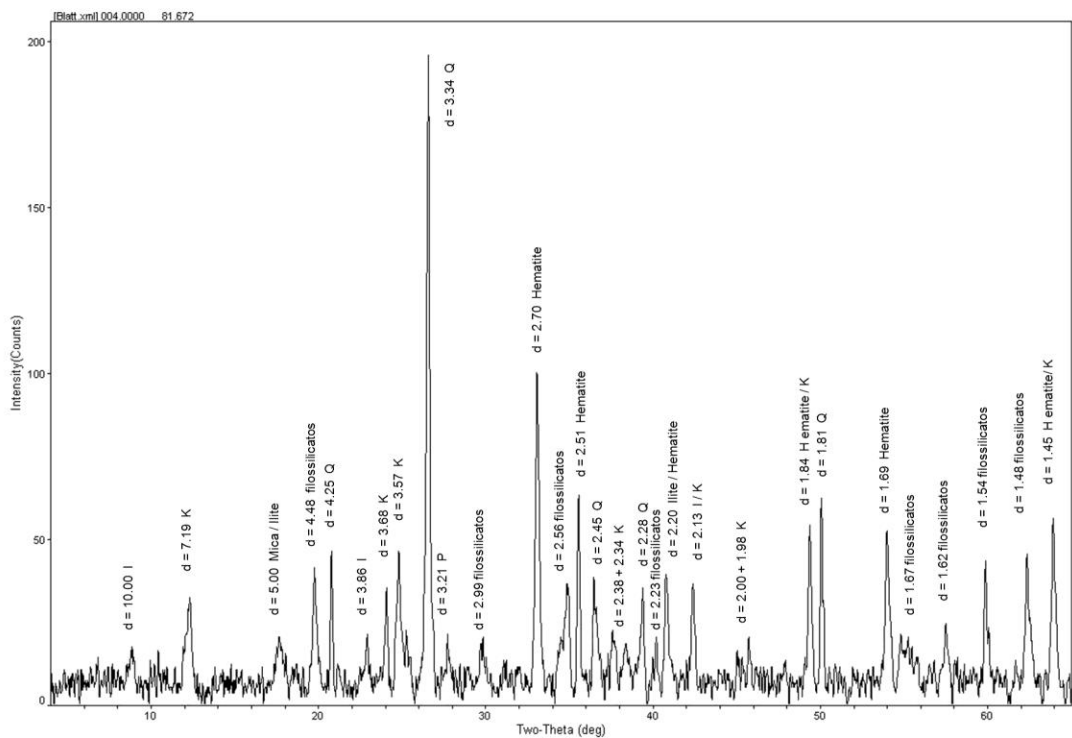


Fig. A II. 54 - Difratoograma da amostra total.

Wt norm 100%	ILITE	CAULINITE	QUARTZO	FELDSPATO Na	HEMATITE
	29,5	39,6	14,6	2,7	13,6

Tabela A II. 35- Tabela com os resultados da quantificação.

As fases cristalinas dominantes são os minerais argilosos e o quartzo (Q). Deteta-se plagioclase em baixa concentração.

Regista-se uma concentração elevada de hematite que contribui para conferir a cor vermelha.

A fração <2 µm revelou que se trata de uma argila caulínico-ilitica.

Os minerais expansivos não foram detetados através do difratograma da fração <63 µm, nem dos difratogramas do agregado orientado na fração <2 µm.

**BLATT\_XRD\_< 2 µm\_ LÂMINA AO NATURAL**

<b>Wt norm 100%</b>	<b>ILITE</b>	<b>CAULINITE</b>
	53,0	47,0

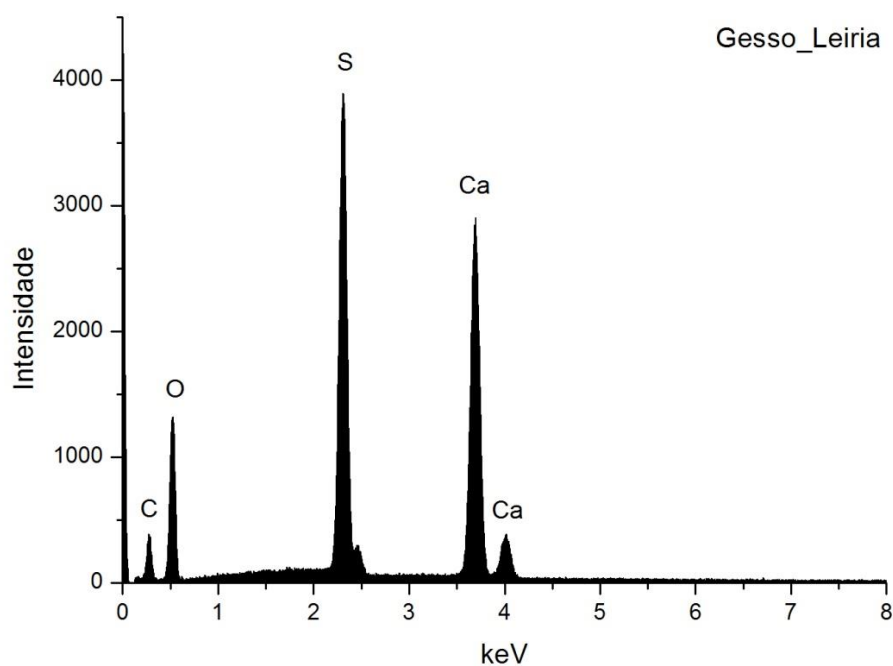
**Tabela A II. 36 - Tabela com os resultados da quantificação.**

## GESSO LEIRIA



**Fig. A II. 55** - Amostra de gesso branco disponibilizada pelo LNEG e proveniente de Carpalhosa, Leiria.  
Identificada como selenite.

## GESSO LEIRIA\_EDS



**Fig. A II. 56** - Espectro de EDS Gesso Leiria.

Wt norm 100%	Ca	S	At norm 100% Ca/S
	22,91	16,11	1,14

**Tabela A II. 37-** Tabela com os resultados da quantificação.

Apenas foram detetados Ca e S. A razão atômica de Ca e S sugere que, além de estar presente na forma de sulfato, o Ca integra a estrutura de outros minerais como carbonatos. No entanto, através da análise mineralógica, para além do gesso apenas se detetaram picos de quartzo de baixa intensidade. Por EDS não foram identificados indícios da existência de silicatos.

## GESSO LEIRIA\_XRD

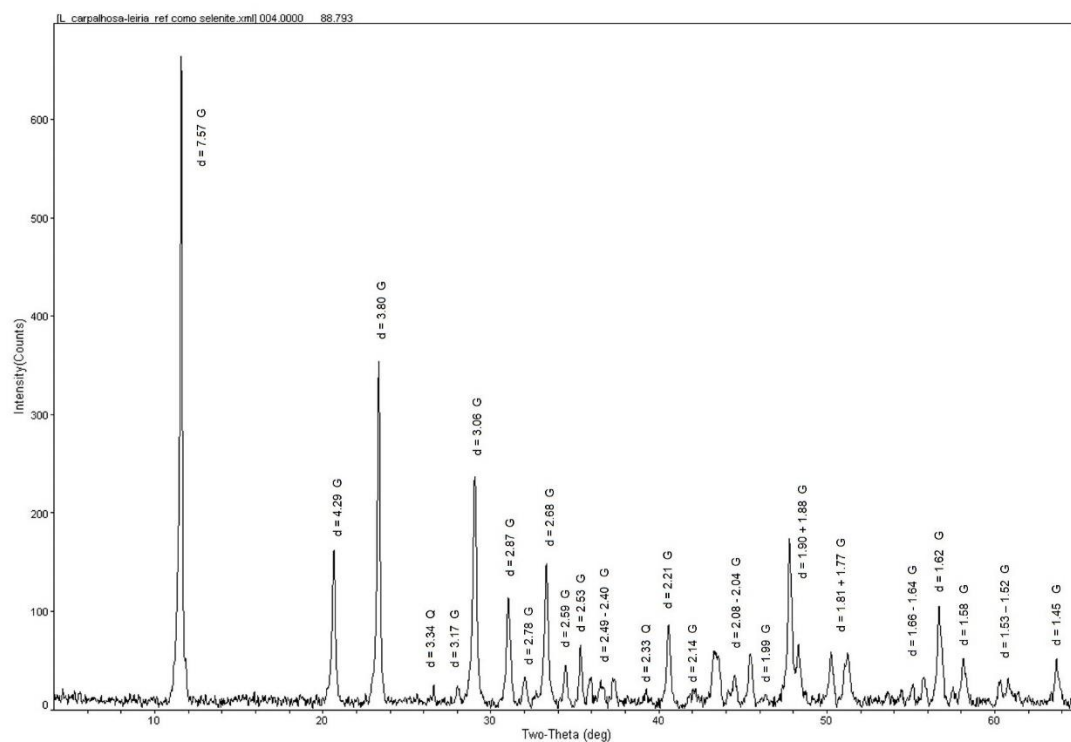


Fig. A II. 57 - Identificam-se sobretudo gesso (G) e dois picos de quartzo (Q) de baixa intensidade, presente a forma de impureza.

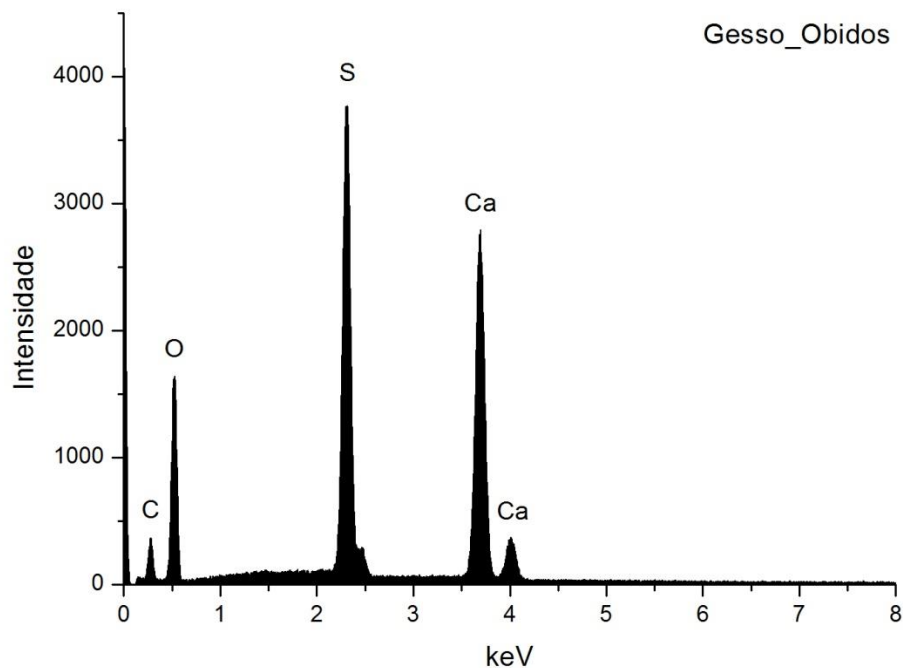


## GESSO OBIDOS



**Fig. A II. 58** - Amostra de gesso branco disponibilizada pelo LNEG e proveniente de Caxinas, Óbidos.

## GESSO ÓBIDOS\_SEM-EDS



**Fig. A II. 59** - Espectro de SEM-EDS Gesso Óbidos.

Wt norm 100%	Ca	S	At norm 100% Ca/S
	20,81	15,60	1,07

**Tabela A II. 38-** Tabela com os resultados da quantificação.

Apenas foram detetados Ca e S. A razão atômica de Ca e S sugere que o Ca está presente apenas na forma de sulfato. Através da análise mineralógica também não foram detetados indícios da existência de outros minerais para além do gesso.

## GESSO OBIDOS\_XRD

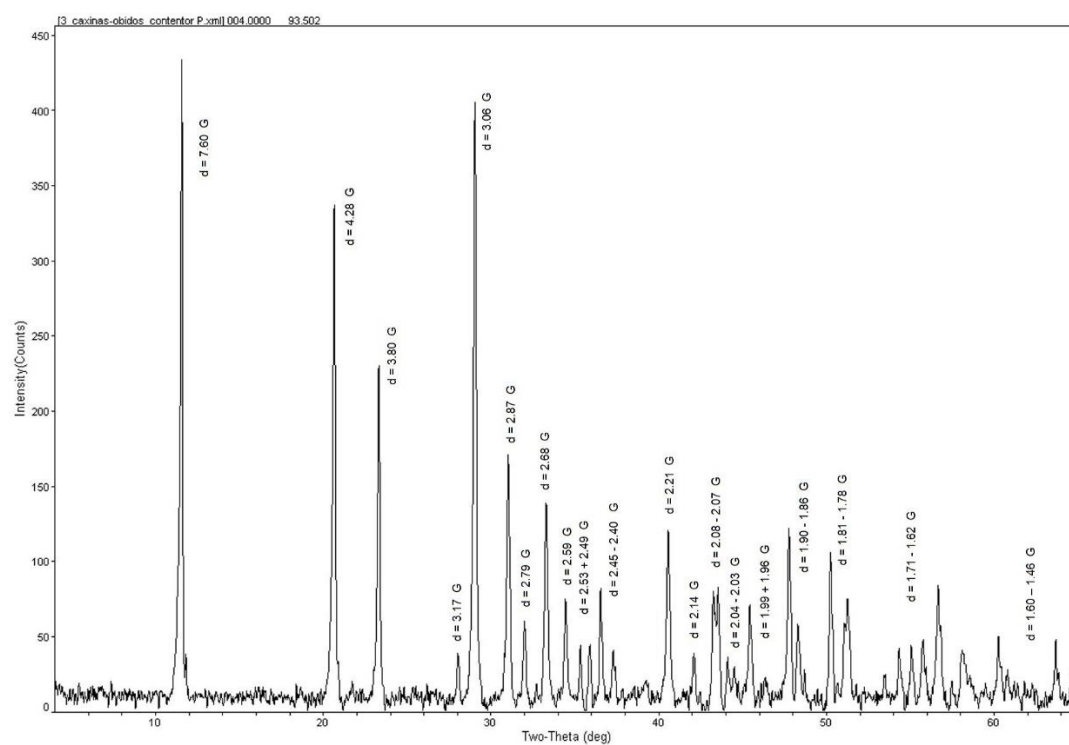


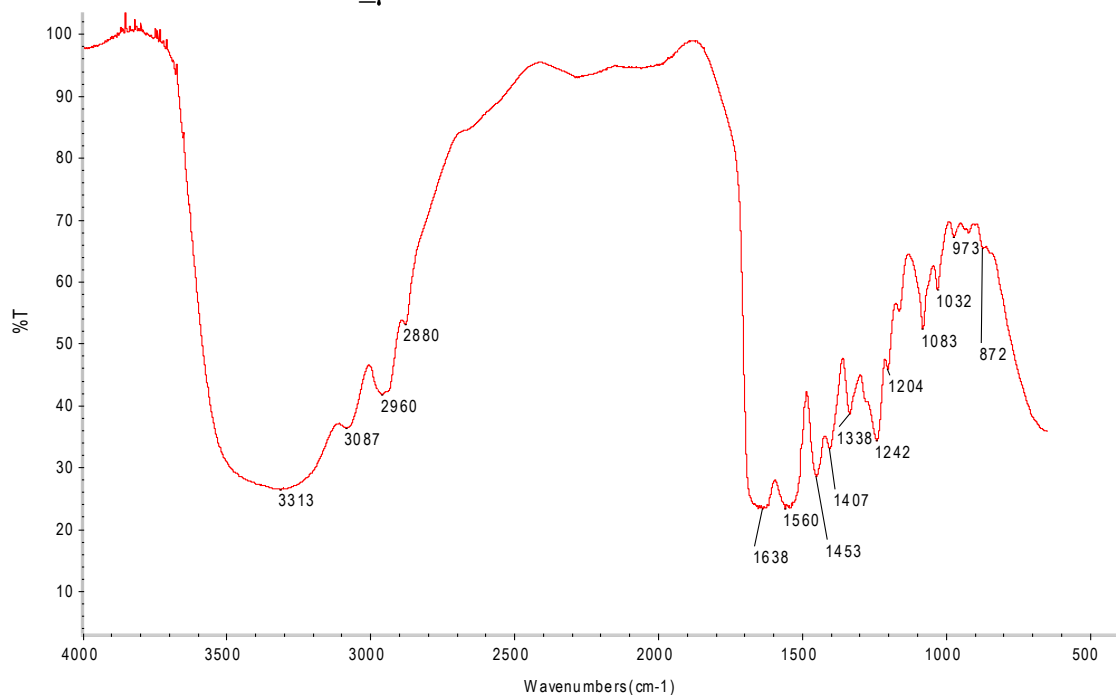
Fig. A II. 60 - Identificam-se apenas picos de gesso (G).

### COLA DE CARTILAGENS (BOVINO)



**Fig. A II. 61** - Cola de cartilagens, sobretudo de bovino. Cor castanha clara e aspeto translúcido. Fornecida pela empresa *Agar Agar*.

### COLA DE CARTILAGENS\_μFTIR



**Fig. A II. 62** - Espectro de μFTIR da cola de cartilagens.

Observam-se apenas bandas características da cola animal:

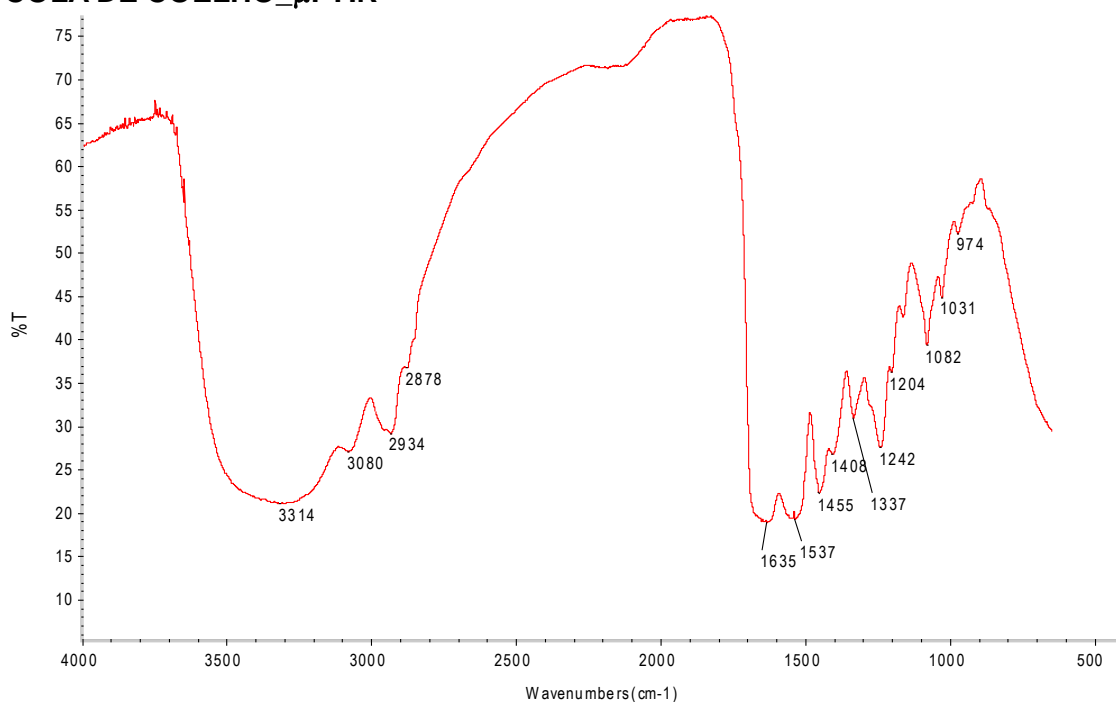
- 3313 cm<sup>-1</sup> – alongação N-H.
- 3087 cm<sup>-1</sup> – sobretudo da amida II.
- 2960 cm<sup>-1</sup> – alongação C-H.
- 1638 cm<sup>-1</sup> – amida I.
- 1560 cm<sup>-1</sup> – amida II.
- 1453 a 1338 cm<sup>-1</sup> – deformações C-H.
- 1242, 1083 e 1031 cm<sup>-1</sup> – alongações C-O.

## COLA DE COELHO



**Fig. A II. 63 - Cola de pele de coelho.**  
Cor castanha clara e aspeto opaco.  
Fornecida pela empresa *Agar Agar*.

## COLA DE COELHO\_μFTIR



**Fig. A II. 64 - Espectro de μFTIR da cola de coelho.**

Observam-se apenas bandas características da cola animal:

3314 cm<sup>-1</sup> – alongação N-H.

3080 a 2878 cm<sup>-1</sup> – alongação C-H.

1635 cm<sup>-1</sup> – alongação C=O.

1537 cm<sup>-1</sup> – deformação C-N-H.

1455 a 1337 cm<sup>-1</sup> – deformação C-H.

1242, 1082, 1031 cm<sup>-1</sup> – alongações C-O.

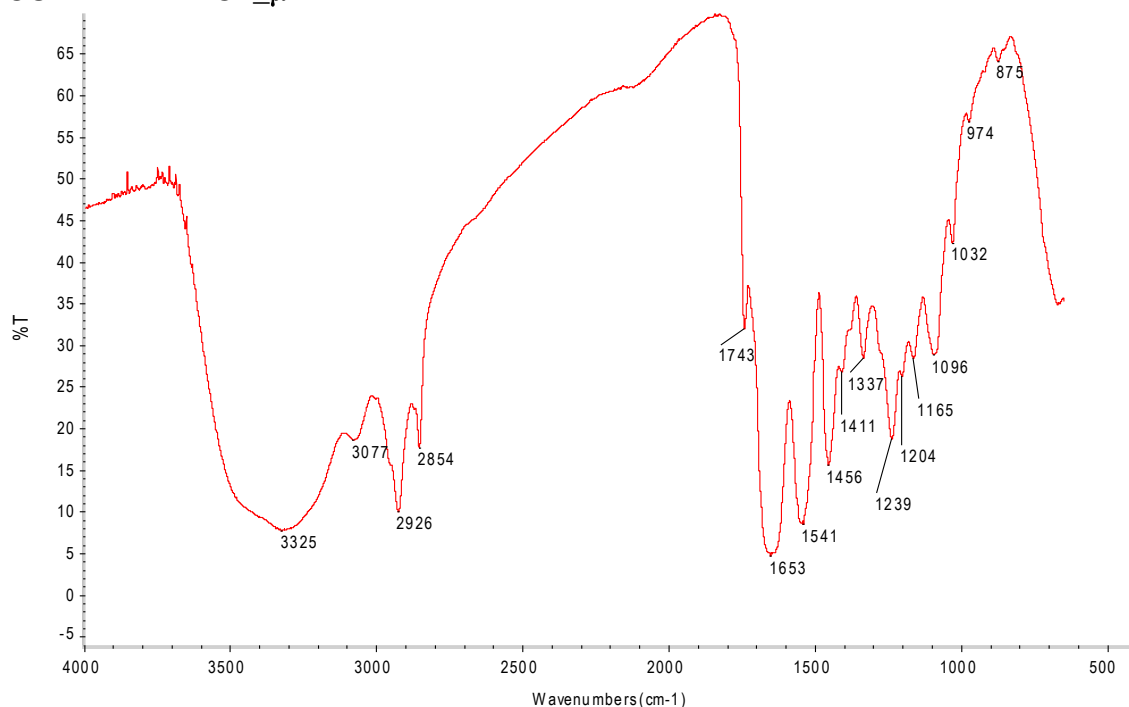
## COLA DE PELICA



**Fig. A II. 65** - Cola extraída de uma pele de carneiro curtida com alúmen.

A pele foi fornecida pelo CTIC e a cola extraída através da cozedura da mesma em água destilada. No final do processo foi filtrada e vertida num tabuleiro para gelificação. A secagem fez-se sobre uma rede para permitir arejamento nas duas faces. Cor castanha e aspeto opaco. Vestígios de gordura à superfície.

## COLA DE PELICA\_μFTIR



**Fig. A II. 66** - Espectro de  $\mu$ FTIR da cola de pelica.

Observam-se bandas características de cola animal e ainda de triglicéridos correspondentes à gordura associada à pele do animal e ao acabamento para conferir flexibilidade:

### Cola animal:

- 3314  $\text{cm}^{-1}$  – alongação N-H.
- 3080 a 2878  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-H.
- 1635  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C=O.
- 1537  $\text{cm}^{-1}$  – amida II
- 1455 a 1337  $\text{cm}^{-1}$  – deformação C-H.

### Triglicéridos:

- 2926  $\text{cm}^{-1}$  e 2864  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-H;
- 1743  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C=O em grupos éster;
- 1239  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-O (comum à amida III da cola).
- 1096  $\text{cm}^{-1}$  – alongação C-O.

